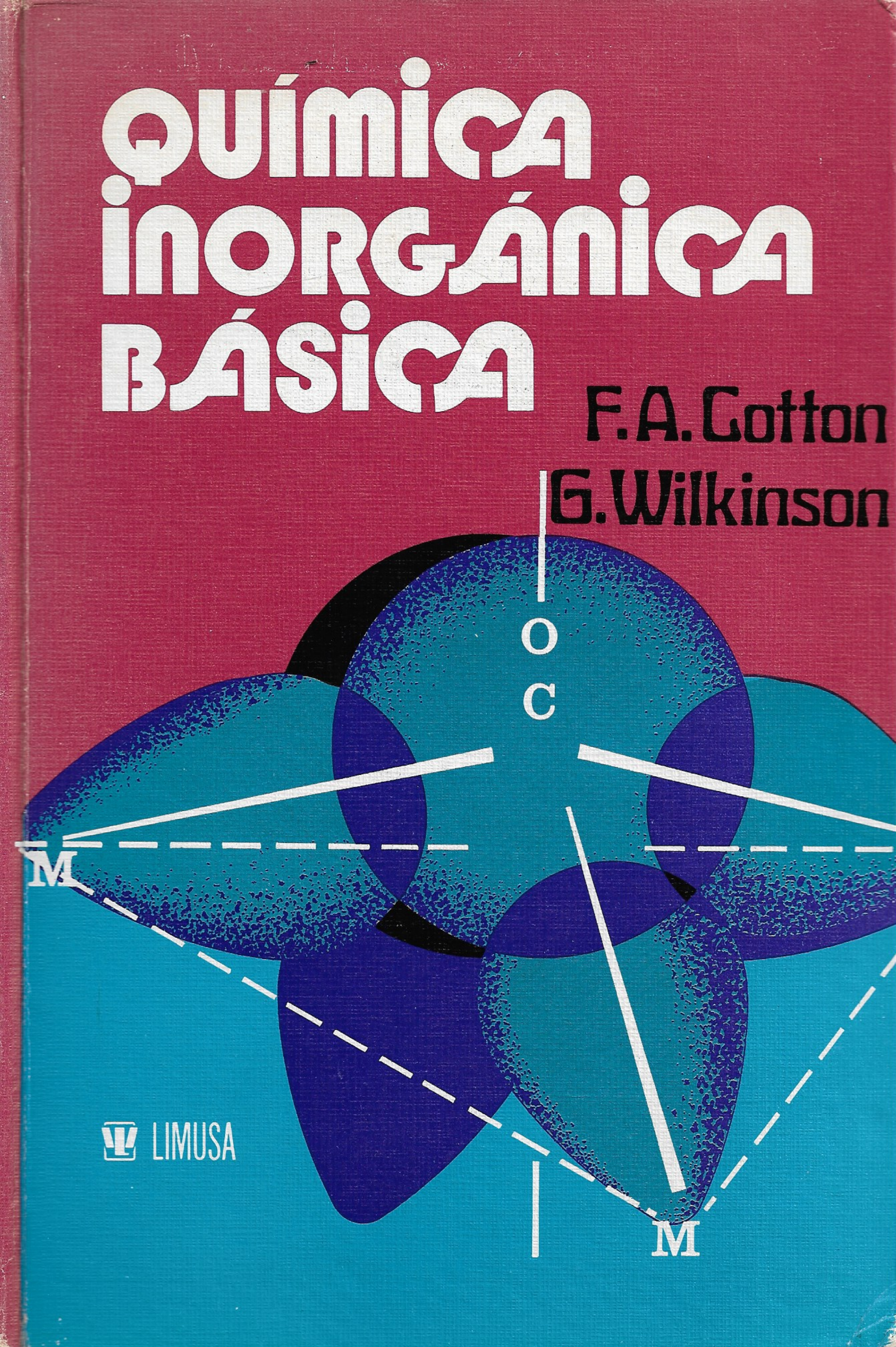

QUÍMICA
INORGÁNICA
BÁSICA
F. A. Cotton
G. Wilkinson
O
C
M
M
LIMUSA

FUNDAMENTOS DE QUIMICA INORGANICA

FUNDAMENTOS DE QUIMICA INORGANICA

F. ALBERT COTTON

Profesor distinguido de
Química Robert A. Welch
Texas A and M University
College Station, Texas

GEOFFREY WILKINSON

Profesor de Química Inorgánica
Imperial College of Science and
Technology Universidad de Londres



EDITORIAL LIMUSA

MEXICO 1978

Versión autorizada en español de la
obra publicada en inglés por
John Wiley & Sons, bajo el título:
BASIC INORGANIC CHEMISTRY, IST. EDITION

Versión española:
FRANCISCO GONZALEZ VILCHEZ
Doctor en Ciencias,
Profesor Agregado de Química
Inorgánica, Facultad de Ciencias,
Universidad de Sevilla, y Decano de
la Facultad de Farmacia en la Universidad
de Alcalá de Henares, España.

Revisión:
FRANCISCO GONZALEZ GARCIA
Doctor en Ciencias.
Catedrático Director del Departamento
de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias,
Universidad de Sevilla, España.

Arcos de Belén 75, México 1, D. F.
Miembro de la Cámara Nacional de la
Industria Editorial. Registro Núm. 121

Primera edición: 1978
Impreso en México
(1886)

ISBN 968 – 18 – 0052 – 4

Prólogo

Aquellos que no pretenden suponer ni adivinar, sino descubrir y saber, y qué no se proponen construir mundos ficticios ni fantásticos, sino estudiar y examinar la naturaleza de este mundo suyo, deben dirigirse hacia los propios hechos en toda ocasión.

F. Bacon, 1620

Existen ya varios libros sobre química inorgánica menos voluminosos que nuestro texto QUIMICA INORGANICA AVANZADA. Además, la mayoría de esos libros incluyen una gran introducción a la teoría que nosotros omitimos en nuestra obra para no hacerla aún más voluminosa. El resultado neto es que aquellos libros poseen un escaso contenido de química inorgánica aplicada, es decir, no explican los hechos reales en conexión con las propiedades y comportamiento de los compuestos inorgánicos.

Nuestro propósito al escribir este nuevo libro es satisfacer las necesidades de los profesores que enseñan esta materia a estudiantes que no sólo carecen de tiempo o, tal vez, de inclinación a continuar estudiándola en profundidad, sino que pueden requerir también un tratamiento explícito de temas básicos, tales como la estructura electrónica de los átomos y la teoría elemental de la valencia. En consecuencia, en este nuevo libro exponemos el material de una manera sencilla, a la vez que presentamos solamente los hechos fundamentales.

Sin embargo, lo importante, es que este libro presenta los hechos de un modo sistemático, puesto que nuestra filosofía sobre el estudio, de la química y en especial de la química inorgánica está basada en la doctrina de Bancon. Estamos convencidos de que la química inorgánica *sin* hechos (o casi sin ellos), como se presenta en otros libros, es como una página de música sin tener conocimiento alguno de la teoría musical, aunque, por supuesto, nuestra apreciación mejorará si se conoce un poco de la teoría. A pesar de todo, un libro sobre teoría musical, incluso si estuviera ilustrado por partes de te-

mas para escuchar algunas progresiones de acordes, se parecería muy poco a una composición auténtica y completa.

Estamos conscientes de que un alumno que ha estudiado un libro de química inorgánica que se compone casi en su totalidad de teoría y de los denominados principios, pero que menciona esporádicamente los auténticos hechos (sólo cuando son un ejemplo "elegante" de los "principios"), en realidad no ha seguido un curso de química inorgánica. Lamentamos la tendencia tan en boga hacia este método de enseñanza a estudiantes que no aspiran a especializarse en la materia y creemos que incluso los no especialistas deben disponer de una dosis justa de la materia tal y como es en la realidad ("engorrosa y demás"). Este libro se ha escrito para estimular la enseñanza de la química inorgánica al modo baconiano.

Al final de cada capítulo hay una guía de estudio que ocasionalmente incluye algunas observaciones sobre los objetivos del mismo, lo cual ayuda al estudiante a utilizar convenientemente el contexto del libro en su totalidad. También se incluye en todos los capítulos una bibliografía que menciona algunos artículos relativamente recientes en la bibliografía secundaria (monografías y revisiones), que pueden ser de interés para aquellos que desean continuar estudiando la materia con más detalle. En algunos casos existen muy pocas obras de esta clase. Sin embargo, el estudiante y el maestro encontrarán estudios más detallados de todos los elementos y clases de compuestos, así como referencias complementarias en nuestro tratado QUIMICA INORGANICA AVANZADA, segunda edición, Limusa, S. A., 1976, y en *Comprehensive Inorganica Chemistry,* J. C. Bailar Jr., H. J. Eméleus, R. S. Nyholm y A.F. Trotman–Dickinson, ed. Pergamon, 1973.

F. ALBERT COTTON

GEOFFREY WILKINSON

Prólogo a la edición en español

Como es bien conocido por los químicos inorgánicos, a la larga etapa de la enseñanza de la Química Inorgánica, con un contenido eminentemente descriptivo y experimental, sucedió otra caracterizada principalmente por el estudio y utilización de los principios teóricos surgidos de los progresos ocurridos en la aplicación de la mecánica cuántica a los sistemas químicos, átomos, moléculas y cristales; y de los avances logrados en el conocimiento de la estructura de la materia por métodos diversos, difracción, espectroscopía, etc.

Esta segunda etapa, que con alternativas diversas se extiende hasta la época actual, se caracteriza por varios hechos, dos de los cuales conviene destacar a propósito de este prólogo: de una parte pudo realizarse una sistematización y ordenación razonable de los fenómenos químicos conocidos, sobre la base de los principios que les sirven de fundamento, con lo que la química inorgánica alcanzó un alto grado de rigor y racionalización; de otro lado muchos químicos se sintieron atraídos por la brillante bibliografía dedicada a la exposición de los principios generales de la Química Inorgánica. Este hecho no se limitó a las monografías especiales, que aparecieron con extraordinaria profusión, sino que se extendió también, casi de un modo general, a los libros de texto.

En realidad la mayoría de las obras de esta clase publicadas en los últimos veinte años, más que textos de Química Inorgánica son aproximaciones a la Química Inorgánica teórica con la limitación y falta de rigor impuestas por la propia naturaleza y destino de las mismas. En otras y no raras ocasiones, a la exposición más o menos detallada de los principios teóricos sucede un tratamiento puramente descriptivo de hechos químico inorgánicos en los que aquellos quedan prácticamente sin utilizar. En el primer caso se olvida el aspecto fenomenológico, experimental, de la Química, mientras que en el segundo, teoría por un lado y descripción y experimentación por otro, se yuxtaponen sin relación alguna útil ni aprovechable. Por otra parte casi todo el fundamento se buscaba en el campo de la teoría de enlaces y estructura de las sustancias inorgánicas, olvidando casi de un modo general los aspectos termodinámicos y cinéticos de las reacciones que tan alta responsabilidad tienen

en la realización práctica de los procesos químicos.

Los profesores preocupados por proporcionar a los alumnos una visión real de la Química Inorgánica en la que principios y hechos experimentales alcanzaran una equilibrada ponderación, han realizado mucho esfuerzo en los últimos años para conseguir esta finalidad.

La división casi universal de la Química Inorgánica con fines docentes en dos ciclos o niveles, el primero general o básico y el segundo avanzado o de ampliación, y el extraordinario desarrollo experimentado por esta Ciencia, han dificultado aún más la tarea de realizar en un libro de texto una exposición satisfactoria de esta disciplina científica. Esta dificultad se acentúa cuando se trata de los textos de Química Inorgánica Básica o general, en los que, como exponen en su prólogo a la edición inglesa que aquí se comenta los profesores Cotton y Wilkinson, se llega con frecuencia a prestar atención casi exclusiva a los "principios" en evidente contradicción con las necesidades de este nivel de enseñanza de la Química Inorgánica.

De acuerdo con estas ideas los profesores Cotton y Wilkinson, cuyo texto de Química Inorgánica Avanzada es conocido en todo el mundo, presentan ahora esta nueva obra de "Química Inorgánica. Intencionadamente los autores, sin omitir una adecuada presentación de los "principios"—entre los que incluyen consideraciones termodinámicas y cinéticas— dedican casi dos tercios de su obra al estudio de la Química experimental de los elementos y de sus compuestos, distribuida en tres grandes apartados: Los elementos de los grupos principales, los elementos de transición, y temas especiales. En cada caso al estudio del elemento o grupo de elementos acompaña el de sus compuestos más destacados, hidruros, haluros, óxidos, sulfuros, oxoácidos, etc., sin excluir sus complejas combinaciones. Aunque citados con brevedad, se refieren siempre por lo general los procedimientos más modernos de preparación y se ilustran las propiedades con esquemas y datos del mayor interés. Se dedica especial atención a la consideración de las reacciones químicas correspondientes.

En algunos casos y dado el tamaño obligado de la obra, el estudio de las sustancias resulta necesariamente breve. Sin embargo, el alumno siempre encontrará las líneas fundamentales y el esquema adecuado para profundizar sobre conceptos o pensamientos expresados de forma sintética en el libro que constituye un soporte excelente sobre el cual fundamentar la labor personal, tan importante en la tarea de su propia formación.

Podría discutirse si la mención pormenorizada de los compuestos químicos principales seguida por los autores es la más conveniente, o lo hubiera sido la reunión de las sustancias en grupos generales basados en su analogía química: hidruros, haluros covalentes, haluros metálicos, óxidos, etc. O si a la mención particular de la química preparativa de cada elemento o grupo de elementos metálicos hubiera podido añadirse un estudio generalizado de los procesos metalúrgicos sobre bases termodinámicas. En el primer aspecto los autores eligieron lo más adecuado para este nivel y para lo que creemos que ha sido su punto de vista: presentar en forma orgánica la química de los elementos y de sus compuestos, con especial atención a su preparación y reactividad. En el segundo, es probable que una discusión generalizada de los procesos metalúrgicos fundamentales hubiera podido añadir alguna mayor co-

nexión a descripciones aparentemente dispersas. Los autores, siguiendo su propósito general, han preferido la atención a los hechos químicos concretos, lo que está más de acuerdo con el carácter de la obra. En todo caso, tanto el alumno como el profesor tienen en este libro un apoyo excelente para realizar sobre el mismo un buen curso de Química Inorgánica General.

Todos los capítulos de la obra son igualmente valiosos, pero si hubiéramos de destacar algunos, deberíamos tal vez mencionar la introducción a la química de la coordinación realizada en el capítulo 6, el excelente tratamiento elemental realizado en el 23 sobre la teoría del campo de ligandos en compuestos de elementos de transición, el 28 en el que se discuten los complejos con ligandos aceptores π y la perfecta sistemática de los compuestos organometálicos y sus aplicaciones catalíticas de los capítulos 29 y 30.

Por su extraordinario valor didáctico merece una mención especial la excelente recopilación de cuestiones de estudio que se proponen al final de cada capítulo del texto y la bibliografía suplementaria que se recomienda en cada caso, aspectos ambos del mayor interés práctico.

Creemos que la obra de los profesores Cotton y Wilkinson puede significar un cambio de rumbo en la concepción de los textos de Química Inorgánica Básica o general y estamos seguros de su gran valor para estudiantes y profesores.

Prof. Dr. Francisco González García

Catedrático Director del Departamento de
Química Inorgánica. Facultad de Ciencias
Universidad de Sevilla (España)

Contenido

1

Principios básicos

1

preliminares fisicoquímicos

1-1 Unidades

1-1a En la actualidad existe un conjunto de Unidades internacionalmente aceptadas para las ciencias físicas. Se conocen como unidades SI (por *Sistema Internacional*). Están basadas en el sistema métrico y se han ideado para lograr con ellas un sistema único aceptado internacionalmente. Sin embargo, puesto que su utilización requiere que se dejen de usar muchas constantes numéricas y unidades comunes en favor de las nuevas, su adopción en la práctica llevará algún tiempo. En este libro nos adaptaremos a todos los sistemas, adoptando algunas unidades SI (por ej., julios en lugar de calorías) pero usando otras (por ej., angstroms), que no son del SI.

1-1b Las unidades SI. El sistema SI está basado en la siguiente serie de unidades definidas:

Magnitud física	*Nombre de la unidad*	*Símbolo de la unidad*
Longitud	metro	
Masa	kilogramo	
Tiempo	segundo	
Corriente eléctrica	amperio	
Temperatura	kelvin	
Intensidad lumínica	candela	

Los múltiplos y las fracciones se especifican utilizando los prefijos siguientes:

Múltiplo	*Prefijo*	*Símbolo*
10^{-1}	deci	d
10^{-2}	centi	c
10^{-3}	mili	m
10^{-6}	micro	μ
10^{-9}	nano	n
10^{-12}	pico	p
10	deca	da

10^2	hecto	h
10^3	kilo	k
10^6	mega	M
10^9	giga	G
10^{12}	tera	T

Además de las unidades definidas, el sistema incluye unidades derivadas, de las cuales las principales son las siguientes:

Magnitud física	*Unidad SI*	*Símbolo de la unidad*
Fuerza	newton	$N = kg\,m\,s^{-2}$
trabajo, energía, cantidad de calor	julio	$J = Nm$
Potencia	watio	$W = J\,s^{-1}$
Carga eléctrica	coulombio	$C = As$
Potencial eléctrico	voltio	$V = WA^{-1}$
Capacitancia eléctrica	faradio	$F = A\,s\,V^{-1}$
Resistencia eléctrica	ohmio	$\Omega = V\,A^{-1}$
Frecuencia	hertzio	$Hz = s^{-1}$
Flujo magnético	weber	$Wb = Vs$
Densidad de flujo magnético	tesla	$T = Wb\,m^{-2}$
Inductancia	henry	$H = V\,s\,A^{-1}$

1-1c Unidades que se utilizarán en este libro

Energía. Se usarán exclusivamente julios y kilojulios. En la actualidad, la mayoría de las obras sobre este tema emplea calorías, kilocalorías, electrón voltios y, en menor extensión, números de onda (cm^{-1}). Véase la sección 1-1d para la conversión de estas unidades a julios.

Longitudes de enlace. Se empleará el angstrom, Å, que se define como 10^{-8} centímetros. El nanometro (10 Å) y el picometro (10^{-2} Å) también se usan en las obras más recientes. La longitud del enlace C-C en el diamante tiene el siguiente valor:

1.54 angstroms
0.154 nanometros
154 picometros

Presión. Se emplearán atmósferas, atm, y torr (1/760 atm).

1-1d Factores de conversión y constantes numéricas de mayor utilidad

Factores de conversión:

1 caloría = 4.184 julios (j)
1 electrón voltio por molécula = 96.5 kilojulios por mol ($kJ\,mol^{-1}$)
1 kilojulio por mol = 83.54 números de onda (cm^{-1})

Constantes importantes:

Número de Avogadro (C^{12} = 12.0000. . .), N_A = 6.02252 × 10^{23} mol^{-1}
Carga eléctrónica, e = (4.8030 ± 0.0001) × 10^{-10} ues abs = 1.602 × 10^{-19}C
Masa electrónica, m = 9.1091 × 10^{-31} kg = 0.00054860 mu = 0.5110 Mev
Constante de los gases, R = 1.9872 cal. definidas $grad^{-1}$ mol^{-1} = 8.3143 JK^{-1} mol^{-1} = 0.082057 litros atm $grad^{-1}$ mol^{-1}
Punto cero: 273;150 ± 0,01 K
Volumen molar (gas ideal, 0°C, 1 atm) = 22.414 × 10^3 cm^3 mol^{-1} = 2.241436 × 10^{-2} m^3 mol^{-1}
Constante de Planck, h = 6.6256 × 10^{-27} erg seg = 6.6256 × 10^{-34} Js
Constante de Boltzmann, k = 1.3805 × 10^{-23} JK^{-1}
Velocidad de la luz en el vacío = 2.99795 × 10^8 m seg^{-1}
π = 3.14159
e = 2.7183
ln 10 = 2.3026

1-1e Fuerza de Coulomb y cálculos energéticos en unidades SI. Aunque usando las unidades SI se logra casi siempre una simplificación en los cálculos, uno de los más importantes para el químico inorgánico resulta un poco más complicado. Vamos a explicar con mayor detalle este punto. Para ello nos referiremos al concepto de constante dieléctrica, ε, que relaciona la intensidad de un campo eléctrico inducido en el interior de una sustancia, D, con la intensidad del campo aplicado, E, mediante la ecuación

$$D = \varepsilon E$$

El mismo parámetro aparece en la ecuación de Coulomb para la fuerza, F, entre dos cargas, q_1 y q_2, separadas por una distancia, d, y que se encuentran en un medio que tiene una constante dieléctrica ε:

$$F = \frac{q_1 \times q_2}{\varepsilon d^2}$$

En el viejo sistema de unidades (cgs), al que remplaza el sistema SI, las unidades y las magnitudes se definían de tal modo que ε era una magnitud sin dimensión y cuyo valor en el vacío era $\varepsilon_0 = 1$.

Por razones que no puntualizaremos aquí, la ley de Coulomb de la fuerza electrostática, en unidades SI, debe expresarse así

$$F = \frac{q_1 \times q_2}{4\pi\varepsilon d^2}$$

Las cargas se expresan en coulombios, C, la distancia en metros, m, y la fuerza se obtiene en newtons, N. En consecuencia, ε: tiene unidades (esto es, ya no es una magnitud adimensional), concretamente, $C^2 m^{-1} J^{-1}$. Además, la constante dieléctrica del vacío (la permitividad, como debe denominarse formalmente) no es igual a la unidad. En cambio, su valor es

$$\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} C^2 m^{-1} J^{-1}$$

Así, para calcular la energía de Coulomb, *E*, en julios, J, debe emplearse la expresión

$$E = \frac{q_1 \times q_2}{4\pi\varepsilon d}$$

con todas las magnitudes definidas tal como se expuso para la fuerza de Coulomb.

1-2
Termoquímica

1-2a Estados normales. Para reconocer y entender de manera general los valores de los cambios de energía en los procesos químicos, es necesario definir en primer lugar los estados normales de todas las sustancias. Un estado normal de cualquier sustancia es aquella fase en la que se encuentra a 25° C (298.15 K) y una atmósfera (101.325 newtons por metro cuadrado) de presión. Las sustancias en disolución deben encontrarse en una concentración de 1 mol por litro.

1-2b Contenido calorífico o entalpia. De forma virtual, todos los cambios físicos o químicos producen o consumen energía, que luego se transforma en calor. La ganancia o pérdida de calor puede atribuirse a una variación del "contenido calorífico" de las sustancias que intervienen en el proceso. El "contenido calorífico" se denomina *entalpia,* y se simboliza como *H.* La variación del contenido calorífico se llama variación de entalpía, ΔH.

$$\Delta H = (H \text{ de los productos}) - (H \text{ de los reactantes}) \qquad (1\text{-}2\text{-}1)$$

En el caso en que todos los productos y reactantes se encuentran en sus estados normales, la variación de entalpia se representa por ΔH°, o variación de *entalpia normal* del proceso. Por ejemplo, aunque la formación de agua a partir de H_2 y O_2 no puede realmente verificarse a una velocidad apreciable bajo condiciones normales, resulta no obstante útil saber, indirectamente, que

$$H_2(g, 1\text{ atm}, 25^\circ C) + \tfrac{1}{2}O_2(g, 1\text{ atm}, 25^\circ C) = H_2O\,(l, 1\text{ atm}, 25^\circ C)$$
$$\Delta H^\circ = -285.7\text{ kJ mol}^{-1} \qquad (1\text{-}2\text{-}2)$$

Los contenidos caloríficos de todos los elementos en sus estados normales se establecen arbitrariamente iguales a cero para propósitos termoquímicos.

1-2c Los signos de ΔH. En la ecuación anterior, ΔH° tiene valor negativo. El contenido calorífico de los productos es menor que el de los reactantes, lo que quiere decir que se libera calor. En general, tenemos

$$\text{Calor liberado: } \Delta H < 0$$
$$\text{Calor absorbido: } \Delta H > 0$$

El mismo criterio se aplicará a los cambios de energía libre, ΔG, que se discutirán en breve.

Aquellos procesos en los que se libera calor –u otra forma de energía– ($\Delta H < 0$) se denominan *exotérmicos o exoérgicos.* Aquellos en los que se consume energía ($\Delta H > 0$) se conocen como *endotérmicos o endoérgicos.*

1-2d Calores (entalpias) normales de formación. La variación de entalpia normal de cualquier reacción puede calcularse si se conocen los calores normales de formación, ΔH_f°, de todos los reactantes y productos. Por lo tanto, es conveniente disponer de tablas de valores de ΔH_f°. El valor de ΔH_f° de una sustancia es el valor ΔH del proceso en el que la sustancia se forma en su estado normal a partir de los elementos, estando asimismo cada uno de ellos en su estado normal. La ecuación 1-2-2 describe ese proceso y el valor ΔH° dado es el de ΔH_f° del agua.

La razón por la que ΔH° para cualquier reacción puede calcularse a partir de los valores de ΔH_f°, se debe a que la serie de ecuaciones que dan los valores de ΔH_f° se sumarán siempre para dar la ecuación del proceso deseado con los elementos que se anularán entre sí, exceptuando aquellos que necesariamente pueden aparecer en la ecuación final. Ejemplos de lo expuesto son las ecuaciones 1-2-3 a 1-2-7.

$$LiAlH_4(s) = Li(s) + Al(s) + 2H_2(g) \qquad -\Delta H_f^\circ = 117.2 \qquad (1\text{-}2\text{-}3)$$

$$4H_2O(l) = 4H_2(g) + 2O_2(g) \qquad -4\,\Delta H_f^\circ = 1143.0 \qquad (1\text{-}2\text{-}4)$$

$$Li(s) + \tfrac{1}{2}O_2(g) + \tfrac{1}{2}H_2(g) = LiOH(s) \qquad \Delta H_f^\circ = -487.0 \qquad (1\text{-}2\text{-}5)$$

$$Al(s) + \tfrac{3}{2}O_2(g) + \tfrac{3}{2}H_2(g) = Al(OH)_3(s) \qquad \Delta H_f^\circ = -1272.8 \qquad (1\text{-}2\text{-}6)$$

$$LiAlH_4(s) + 4H_2O(l) = LiOH(s) + Al(OH)_3(s) + 4H_2(g)$$
$$\Delta H = -734.0 \qquad (1\text{-}2\text{-}7)$$

Se observa que todos los elementos que se anulan en las ecuaciones 1-2-3 a 1-2-6, se suman para dar 1-2-7, y es evidente que el ΔH° neto es simplemente la suma de los valores ΔH_f° de los productos menos la suma de los valores ΔH_f° de los reactantes, estando cada ΔH_f° multiplicado por el coeficiente requerido por la ecuación química ajustada.

1-2e Otras variaciones de entalpia especiales. Aparte de la formación de un compuesto desde sus elementos existen otros procesos físicos y químicos de importancia especial para los que se requieren con frecuencia valores de ΔH o ΔH°. Entre éstos están los procesos de fusión y vaporización (de sólido o de líquido).

Entalpias de ionización. Especial interés posee el proceso de ionización. Por ejemplo,

$$\mathrm{Na(g) = Na^+(g) + e^-(g)} \qquad \Delta H^\circ = 502\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

Por tanto, puede hablarse de entalpias de ionización. Por desgracia, las tabulaciones más comunes de estas magnitudes se expresan en unidades de electrón voltios (véase la sección 1-1), y se les denomina *potenciales de ionización,* pero esta terminología no se seguirá aquí.

Para muchos átomos, las entalpias de separación de un segundo, tercer, etc., electrón también interesan mucho en la química, y sus valores se conocen para la mayor parte de los elementos. Por ejemplo, las primeras tres entalpias de ionización del aluminio y la energía media para producir el ion Al^{3+}(g) son

$$\begin{array}{rl}
\mathrm{Al(g) = Al^+(g) + e^-} & \Delta H^\circ = 577.5\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} \\
\mathrm{Al^+(g) = Al^{2+}(g) + e^-} & \Delta H^\circ = 1817\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} \\
\mathrm{Al^{2+}(g) = Al^{3+}(g) + e^-} & \Delta H^\circ = 2745\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}} \\
\hline
\mathrm{Al(g) = Al^{3+}(g) + 3e^-} & \Delta H^\circ = 5140\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}
\end{array}$$

Las entalpias de ionización también se definen para las moléculas, por ejemplo

$$\mathrm{NO(g) = NO^+(g) + e^-} \qquad \Delta H^\circ = 890.7\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$$

Debe observarse que las entalpias de ionización de las moléculas y átomos siempre son positivas, esto es, debe suministrarse energía para separar electrones. Asimismo, el que vayan aumentando de magnitud en las etapas sucesivas de ionización, como se ha observado para el aluminio, es un hecho completamente general. Mientras más positivo llega a ser un átomo o una molécula es más difícil su ionización posterior.

Entalpias de unión electrónica. Consideremos los procesos siguientes:

$$Cl(g) + e^- = Cl^-(g) \qquad \Delta H^\circ = - \text{-}348 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$O(g) + e^- = O^-(g) \qquad \Delta H^\circ = -142 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$O^-(g) + e^- = O^{2-}(g) \qquad \Delta H^\circ = 844 \text{ kJ mol}^{-1}$$

El ion $Cl^-(g)$ se forma exotérmicamente, repitiéndose este hecho en los restantes iones haluro. Obsérvese que la formación del ion óxido, $O^{2-}(g)$ requiere primero una etapa exotérmica y luego otra endotérmica. Este hecho es lógico, puesto que el ion O^{-1}, que ya es negativo, tenderá a repeler a otro electrón.

En la mayor parte de las obras sobre química la variación de entalpía negativa, $-\Delta H^\circ$ para ese proceso, se denomina *afinidad electrónica, A,* del átomo. Sin embargo, en este libro utilizaremos únicamente la nomenclatura sistemática que se ha mostrado antes.

La medida directa de los valores de ΔH_{EA} es difícil y los métodos indirectos suelen ser inseguros. Para dar una idea de sus magnitudes, se exponen a continuación algunas que son conocidas y otras meramente estimadas entre paréntesis:

H						
−73						
Li	Be	B	C	N	O	F
−58	(+60)	(−30)	−120	(+10)	−142	−333
Na			Si	P	S	Cl
(−50)			(−135)	(−75)	−200	−348
					Se	Br
					(−160)	−324
						I
						−295

1-2f Energías de enlace. Consideremos los siguientes procesos y sus valores de ΔH°:

$$HF(g) = H(g) + F(g) \qquad \Delta H_{298} = 566 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$H_2O(g) = H(g) + OH(g) \qquad \Delta H_{298} = 497 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$OH(g) = H(g) + O(g) \qquad \Delta H_{298} = 421 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$H_2O(g) = 2H(g) + O(g) \qquad \Delta H_{298} = 918 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La energía requerida en el primer proceso tiene un significado sencillo y claro. Se trata de la energía que se necesita para romper el enlace H-F. Por esta razón la podemos llamar sin ninguna duda "la energía del enlace H-F". Si se prefiere puede decirse que 566 kJ mol^{-1} es la energía liberada cuando se forma el enlace H-F; esta afirmación es perfectamente equivalente e igualmente cierta.

Sin embargo, consideremos las tres ecuaciones siguientes. Los procesos reales de ruptura de los enlaces O-H, *uno después del otro,* en el agua,

tienen energías diferentes. ¿Cómo puede definirse entonces "*la* energía del enlace O-H"? Para ello se necesita perfeccionar la definición. Si se toma la media de los dos, que es la mitad de la suma $918/2 = 459$ kJ mol^{-1}, puede denominársele la energía *media* del enlace O-H. Esta afirmación también es cierta, pero debe recordarse que, conociendo solamente este valor medio, no puede predecirse la entalpia real de cualquiera de los procesos de ruptura del enlace por separado (o de formación del enlace). En consecuencia, el concepto de energía "media" de enlace es un poco artificial.

Cuando se consideran moléculas que contienen más de una clase de enlace, el problema de definir las energías de enlace llega a ser aún más sutil. Por ejemplo, puede suponerse que la entalpia total del proceso

$$H_2N{-}NH_2(g) = 2N(g) + 4H(g) \qquad \Delta H_{298} = 1724 \text{ kJ mol}^{-1}$$

es la suma de la energía de enlace N-N, E_{N-N} y cuatro veces la energía de enlace N-H, E_{N-H}. Pero ¿existe algún modo único o riguroso de dividir la energía total en estos componentes parciales? La respuesta es negativa. La aproximación que se emplea en la práctica es la siguiente.

Sabemos experimentalmente que

$$NH_3(g) = N(g) + 3H(g) \qquad \Delta H_{298} = 1172 \text{ kJ mol}^{-1}$$

por lo que puede decirse que

$$E_{N-H} = \frac{1172}{3} = 391 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Si se hace la *suposición* de que este valor puede transferirse a H_2NNH_2, puede calcularse la energía de enlace N-N:

$$\begin{aligned} E_{N-N} + 4E_{N-H} &= 1724 \text{ kJ mol}^{-1} \\ E_{N-N} &= 1724 - 4E_{N-H} \\ &= 1724 - 4(391) \\ &= 160 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Procediendo de este modo puede construirse una tabla de energía de enlace desde la que pueden calcularse con bastante seguridad en muchos casos las entalpías de formación de moléculas a partir de sus átomos gaseosos constituyentes. El que esto sea posible demuestra el hecho importante de que la energía de enlace entre un determinado par de átomos es claramente independiente del entorno molecular en el que dicho enlace se encuentra. Esto es sólo aproximadamente cierto, pero es un buen punto de vista que puede utilizarse en la comprensión e interpretación de muchos procesos químicos.

Hasta ahora se ha discutido solamente los enlaces simples. Ciertos pares de átomos, por ejemplo, C con C, N con N, C con O, pueden formar enlaces simples, dobles e incluso triples. La energía de enlace aumenta

Tabla 1-1. *Energías termoquímicas medias de enlace a 25° en kJ mol^{-1}*

A. Energías de enlace simple

	H	C	Si	Ge	N	P	As	O	S	Se	F	Cl	Br	I
H	436	416	323	289	391	322	247	467	347	276	566	431	366	299
C		356	301	255	285	264	201	336	272	243	485	327	285	213
Si			226	—	335	—	—	368	226	—	582	391	310	234
Ge				188	256	—	—	—	—	—	—	342	276	213
N					160	~200	—	201	—	—	272	193	—	—
P						209	—	~340	—	—	490	319	264	184
As							180	331	—	—	464	317	243	180
O								146	—	—	190	205	—	201
S									226	—	326	255	213	—
Se										172	285	243	—	—
F											158	255	238	—
Cl												242	217	209
Br													193	180
I														151

B. Energías de enlace múltiple

C=C 598	C=N 616	C=O 695	N=N 418
C≡C 813	C≡N 866	C≡O 1073	N≡N 946

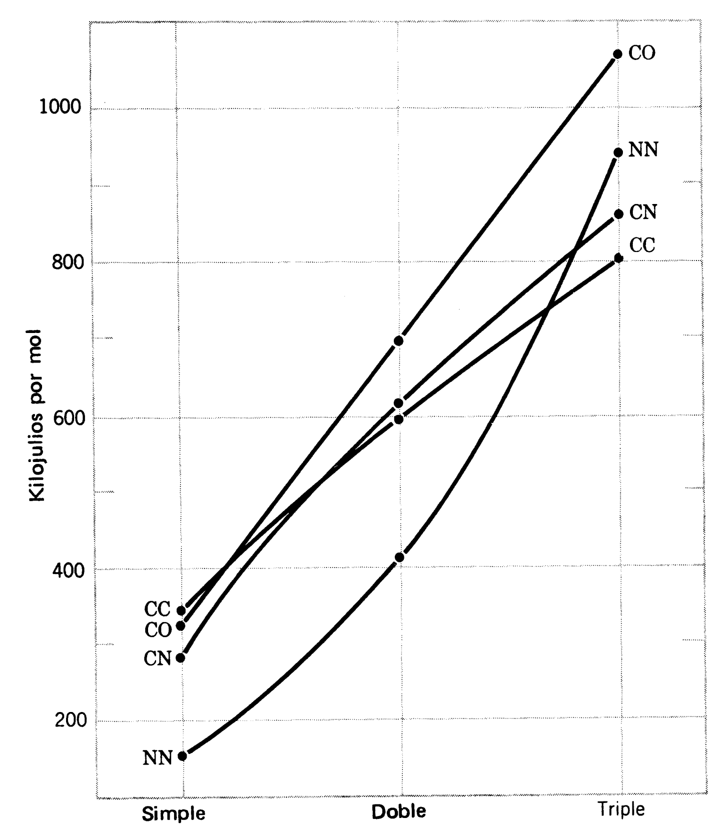


Figura 1-1 *Variación de la energía de enlace con el orden de enlace en los enlaces de las moléculas CC, NN, CN y CO.*

cuando lo hace el orden de enlace en todos los casos. No obstante, el incremento no es, en general, lineal. La *figura 1-1* muestra algunos datos representativos.

En la tabla 1-1 se presentan algunas energías de enlace útiles.

1-3
Energía libre y entropía

La dirección en la que se realizará una reacción química o el punto en el que se alcanzará el equilibrio depende de dos factores: 1) La tendencia para la producción de energía; se favorecen los procesos exotérmicos. 2) La tendencia a alcanzar un estado que sea estadísticamente más probable, que se podría llamar estado con "mayor desorden".

Como se ha visto anteriormente, disponemos de un camino para medir la variación de energía de un sistema, o lo que es lo mismo, la magnitud y el signo de ΔH.

La probabilidad estadística de un estado determinado de un sistema se mide por su *entropía,* que se simboliza como S. Mientras mayor sea el valor de S, será más probable (y generalmente más desordenado) el estado. En consecuencia podemos rehacer las dos afirmaciones que se hicieron en

el párrafo primero del modo siguiente: la probabilidad de que un proceso se realice aumenta cuando 1) ΔH se haga más negativo, o 2) ΔS llegue a ser más positivo.

Solamente en casos excepcionales, como ocurre en el proceso de racemización

$$2d\text{-}[\mathrm{Coen_3}]^{3+} = d\text{-}[\mathrm{Coen_3}]^{3+} + l\text{-}[\mathrm{Coen_3}]^{3+}$$

puede ocurrir que $\Delta H = 0$. En ese caso, la dirección y extensión de la reacción depende únicamente de ΔS. En el caso en que $\Delta S = 0$, ΔH determinaría por sí sola la extensión y dirección de la reacción. No obstante, las dos situaciones son excepcionales y por lo tanto, es necesario conocer la forma en que se combinan estas dos magnitudes para influir en la dirección y extensión de una reacción. La termodinámica proporciona la relación necesaria que es

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \qquad (1\text{-}3\text{-}1)$$

en la que T representa la temperatura absoluta en grados Kelvin.

La letra G significa la *energía libre,* que se mide en kJ mol^{-1}. Las unidades de entropía son julios por grado Kelvin, JK^{-1}, pero si se expresan ΔG y ΔH en kJ mol^{-1}, ΔS debe expresarse en kJ K^{-1}.

1-4
Equilibrio químico

Para cualquier reacción química

$$aA + bB + cC + \cdots = kK + lL + mM + \cdots$$

la posición de equilibrio para una temperatura y presión dadas, se expresa por la constante de equilibrio, K, que se define así:

$$K = \frac{[K]^k[L]^l[M]^m\cdots}{[A]^a[B]^b[C]^c\cdots} \qquad (1\text{-}4\text{-}1)$$

donde $[A]$, $[B]$, etc. representan las *actividades termodinámicas* de A, B, etc. Para sustancias reaccionantes en disolución, las actividades son aproximadamente igual a las concentraciones en moles por litro, siempre que dichas disoluciones no estén demasiado concentradas. En los gases, las actividades son aproximadamente iguales a las presiones. Para un líquido puro o una fase sólida, X, la actividad es igual a la unidad, y $[X]^x$, por lo tanto, puede omitirse en la expresión de la constante de equilibrio.

1-5
ΔG° como medio de predicción

Para una reacción cualquiera, la posición de equilibrio a 25° C está determinada por el valor de ΔG°.ΔG° se define de un modo similar a ΔH°, o sea, a 298.15 K (25° C).

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G_f^\circ \text{ (productos)} - \sum \Delta G_f^\circ \text{ (reactantes)}$$

En términos de los componentes de entalpia y entropía a 25° C,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - 298.15\ \Delta S^\circ$$

La variación de entropía normal, ΔS°, se define similarmente a ΔG° y ΔH°. Entre ΔG° y la constante de equilibrio, K, existe la relación siguiente:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \qquad (1\text{-}4\text{-}2)$$

donde R es la constante de los gases y tiene el valor

$$R = 8.314\ \text{JK}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$$

en unidades apropiadas a esta ecuación. A 25° C tenemos

$$\Delta G^\circ = -5.69 \log K \qquad (1\text{-}4\text{-}3)$$

Para una reacción en la que $\Delta G^\circ = 0$, la constante de equilibrio es la unidad. Mientras más negativo sea el valor de ΔG°, más se desplazará la reacción en la dirección descrita, o sea, se producirán las sustancias de la derecha y se consumirán las de la izquierda.

Cuando se considera ΔG° como el resultado neto de las contribuciones de la entropía (ΔS°) y de la entalpia (ΔH°) deben considerarse otras posibilidades. Reacciones que transcurren en el sentido en que se escribe, esto es, de izquierda a derecha, tienen $\Delta G^\circ < 0$. Existen tres modos principales en los que esto puede suceder.

1. Ambas magnitudes, ΔH° y ΔS° favorecen la reacción. O lo que es lo mismo, $\Delta H^\circ < 0$ y $\Delta S^\circ > 0$.

2. ΔH° favorece la reacción mientras que ΔS° no, pero ΔH° (<0) tiene un valor absoluto mayor que $T\ \Delta S^\circ$ y por lo tanto se obtiene un resultado negativo neto para ΔG°.

3. ΔH° no favorece la reacción (es > 0) pero ΔS° es positivo y lo suficientemente grande para que $T\ \Delta S^\circ$ sea una magnitud absoluta mayor que ΔH°.

Existen reacciones químicas reales que pertenecen a cada una de estas categorías.

El caso 1 es bastante común. Un ejemplo es la formación de CO a partir de sus elementos:

$$\tfrac{1}{2}O_2(g) + C(s) = CO(g)$$
$$\Delta G^\circ = -137.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$\Delta H^\circ = -110.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$T\,\Delta S^\circ = 26.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

al igual que ocurre con las reacciones de combustión, por ejemplo,

$$S(s) + O_2(g) = SO_2(g)$$
$$\Delta G^\circ = -300.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$\Delta H^\circ = -292.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$T\,\Delta S^\circ = 7.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$C_4H_{10}(g) + \tfrac{13}{2}O_2(g) = 4CO_2(g) + 5H_2O(g)$$
$$\Delta G^\circ = -2705 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$\Delta H^\circ = -2659 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$T\,\Delta S^\circ = 46 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Un ejemplo del caso 2 es la reacción empleada en la síntesis industrial del amoniaco:

$$N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$$
$$\Delta G^\circ = -16.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$\Delta H^\circ = -46.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$T\,\Delta S^\circ = -29.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

El término negativo de la entropía puede atribuirse al mayor "orden" de un sistema de productos que contiene solamente dos moles de partículas independientes comparado con el de sustancias reaccionantes en el que existen cuatro moles de moléculas independientes.

El caso 3 es el más raro. Ejemplos característicos son los de las sustancias que se disuelven endotérmicamente obteniéndose una disolución saturada cuya concentración es mayor que 1 *M*. Este caso es el del cloruro sódico:

$$NaCl(s) = Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$
$$\Delta G^\circ = -2.7$$
$$\Delta H^\circ = +1.9$$
$$T\,\Delta S^\circ = +4.6$$

Debe recalcarse que el valor de ΔG° no predice *necesariamente* el *resultado real* de una reacción, sino solamente el que corresponde a la consecución del equilibrio a 25° C. Esto quiere decir que con dicho valor se conoce si una reacción es *posible* pero no si realmente se *va a producir*. De este modo, ninguna de las cuatro reacciones primeras citadas anteriormente, todas ellas con $\Delta G^\circ < 0$, transcurrirán en realidad en extensión muy grande a 25° C mezclando sencillamente las sustancias reaccionantes. Debe suministrarse una energía de activación o un catalizador (véase la página 20). Además existen muchos compuestos que son perfectamente esta-

bles en un sentido práctico con valores positivos de ΔG_f°. Esas sustancias no se descomponen espontáneamente en sus elementos, aunque ésta debería ser la situación de equilibrio. Los ejemplos más comunes son el benceno, el CS_2 y la hidracina, H_2NNH_2.

Para que una reacción transcurra en la práctica no solamente se requiere que ΔG° sea negativo sino que la *velocidad* de la reacción debe ser más grande. Las velocidades de las reacciones y sus cinéticas se discutirán en la sección 1-7.

1-6
Influencia de la temperatura en el equilibrio químico

La constante de equilibrio de una reacción (o de cualquier otro proceso) depende de la temperatura. Esta dependencia está determinada por la magnitud de ΔH°, y por lo tanto puede utilizarse como procedimiento para su medida. Si el valor de la constante de equilibrio es K_1 a la temperatura T_1 y K_2 a T_2, puede escribirse (a partir de la ecuación 1-4-2)

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \qquad (1\text{-}6\text{-}1a)$$

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta H^\circ}{RT_2} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \qquad (1\text{-}6\text{-}1b)$$

Restando ambas expresiones se obtiene

$$\ln K_1 - \ln K_2 = \ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (1\text{-}6\text{-}2)$$

Por lo tanto, observamos que si la variación de entalpía normal ΔH° es negativa (reacción exotérmica) $K_1 < K_2$ si $T_1 > T_2$ y viceversa para ΔH° positivo. Por supuesto, esto está de acuerdo cualitativamente con el principio de Le Chatelier y establece el resultado de forma cuantitativa. La importancia de la ecuación. 1-6-2 es tal que nos permite calcular ΔH° si conocemos la constante de equilibrio a dos temperaturas diferentes.

En la práctica podemos asegurar la mayor precisión midiendo la constante de equilibrio a diversas temperaturas y representando $\ln K$ frente a $1/T$. La representación obtenida es una línea recta cuya pendiente es $-(\Delta H^\circ/R)$ como puede comprobarse desde la ecuación 1-6-1.

1-7
Cinética de las reacciones

El estudio experimental de la velocidad de una reacción supone normalmente la determinación de su dependencia respecto a dos series de facto-

res: 1) La concentración o la presión de cada reaccionante. 2) Las condiciones de la reacción, esto es, la temperatura, la polaridad del disolvente, las impurezas del catalizador, exposición a la luz y otros factores. De todos ellos, la temperatura es generalmente la que interesa más.

1-7a La ley de velocidad. Se trata de una ecuación algebraica deducida de resultados experimentales que expresa la forma en que depende la velocidad de las concentraciones (o presiones) habiendo establecido previamente las restantes condiciones. Por ejemplo, la reacción

$$4\,HBr(g) + O_2(g) = 2\,H_2O(g) + 2\,Br_2(g)$$

tiene una ley de velocidad

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -k[HBr][O_2]$$

que establece que la concentración de oxígeno disminuye a una velocidad proporcional a la primera potencia de la concentración de HBr y a la primera potencia de la concentración de oxígeno. Obsérvese que la expresión de la ley de velocidad $[HBr][O_2]$, no contiene exponentes que procedan de la ecuación química; aunque esta última contiene el término 4HBr, en la ley de velocidad observamos únicamente [HBr] y no $[HBr]^4$. Aunque en total reaccionan cinco moléculas hasta completar el proceso, la ley de velocidad supone que esto ocurre en una serie de etapas, de la que la más lenta o etapa determinante de la velocidad es aquella en la que el oxígeno reacciona con una sola molécula de HBr.

La reacción anterior se denomina de *segundo orden* porque la suma de los exponentes en la ley de velocidad es 2; o sea, el número de moléculas reactivas que deben coincidir en el paso determinante de la velocidad es 2. Existen muy pocos casos de reacciones de *tercer orden*, debido a que la probabilidad de colisión de tres partículas es muy baja.

Otro tipo común e importante de reacción, si hablamos en términos cinéticos, es la de *primer orden*. Un ejemplo es la descomposición del N_2O_5:

$$2N_2O_5(g) = 4NO_2(g) + O_2(g)$$

$$\frac{d[N_2O_5]}{dt} = -k[N_2O_5] \qquad (1\text{-}7\text{-}1)$$

La ley de velocidad de primer orden tiene una importancia adicional, puesto que describe todos los procesos de desintegración radioactiva. Mediante algunas operaciones algebraicas puede observarse que esta ley de

velocidad posee ciertas regularidades muy útiles. La ecuación 1-7-1 puede reordenarse e integrarse después de la manera siguiente:

$$\frac{d[N_2O_5]}{[N_2O_5]} = -kdt$$

$$d\{\ln[N_2O_5]\} = -kdt$$

$$\ln\frac{[N_2O_5]_t}{[N_2O_5]_0} = -kt \qquad (1\text{-}7\text{-}2)$$

Llamamos $[N_2O_5]_0$ a la concentración inicial y $[N_2O_5]_t$ a la concentración después de t segundos.

Una forma equivalente de la ecuación 1-7-2, escrita en general para *cualquier* sustancia, *X,* y cuya descomposición sigue una cinética de primer orden es

$$\frac{[X]_t}{[X]_0} = e^{-kt} \qquad (1\text{-}7\text{-}3)$$

A partir de esta expresión se observa que el tiempo requerido para que *cualquier* cantidad de sustancia dada, $[X]_0$, disminuya hasta cierta fracción del valor primitivo, es siempre el mismo para una sustancia particular, que depende exclusivamente de k, la constante de velocidad para el proceso

$$X \longrightarrow \text{productos}$$

Para el caso particular en el que se descompone la mitad de la cantidad original, se tiene, a partir de la ecuación 1-7-2, que

$$\ln\tfrac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

o bien,

$$t_{1/2} = \frac{1}{k}\ln 2 = 0.693/k \qquad (1\text{-}7\text{-}4)$$

De este modo, la vida media, $t_{1/2}$, es una medida válida de la velocidad del proceso. Mientras más rápido sea el proceso más corta será $t_{1/2}$.

Al tratar de la desintegración radioactiva, es costumbre emplear los valores de $t_{1/2}$ en lugar de las constantes de velocidad como tales.

1-7b Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción. Las velocidades de las reacciones químicas aumentan cuando aumenta la temperatura.

En general, la dependencia de la constante de velocidad, k, con la temperatura T (en grados kelvin) sigue la ecuación de Arrhenius, por lo menos en márgenes moderados de temperatura (*ej.* 100 K):

$$k = Ae^{-E_a/RT} \qquad (1\text{-}7\text{-}5)$$

El coeficiente A se denomina factor de frecuencia y Ea se llama energía de activación. Mientras más alta sea la energía de activación, será más lenta la reacción para cualquier temperatura dada. Representando log k frente a T puede determinarse el valor de E_a (así como A). Los valores de E_a con frecuencia son muy útiles en la interpretación de los mecanismos de reacción.

Una aproximación alternativa para la interpretación de la dependencia de las velocidades de reacción con la temperatura, especialmente cuando se trata de reacciones en disolución, está basada en la denominada teoría de la velocidad de reacción absoluta. En esencia, esta teoría postula que en la etapa determinante de la velocidad, las especies reaccionantes, A y B, se combinan reversiblemente para formar un "complejo activado", $AB^{\ddagger}$, que más tarde puede descomponerse para formar los productos. En consecuencia, puede escribirse la siguiente constante de pseudoequilibrio

$$K^{\ddagger} = \frac{[AB^{\ddagger}]}{[A][B]}$$

Se supone que el complejo activado, $AB^{\ddagger}$, es una molécula normal, excepto en que se considera que una de sus vibraciones carece o apenas posee fuerza restauradora, lo que le permite disociar en productos. Se supone que la frecuencia, ν, con la que tiene lugar la disociación en productos viene dada por la ecuación que iguala la energía "vibracional" $h\nu$, con la energía térmica, KT. Por tanto, puede escribirse

$$-\frac{d[A]}{dt} = \nu[AB^{\ddagger}] = \left(\frac{\mathbf{k}T}{h}\right)[AB^{\ddagger}]$$

La constante de velocidad mensurable se define por

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B]$$

de manera que

$$k = \left(\frac{\mathbf{k}T}{h}\right)\frac{[AB^{\ddagger}]}{[A][B]} = \frac{\mathbf{k}T}{h}K^{\ddagger} \qquad (1\text{-}7\text{-}6)$$

La formación de este complejo activado está regida por consideraciones termodinámicas similares a las del equilibrio químico ordinario.
Por lo tanto,

$$\Delta G^{\ddagger} = -RT \ln K^{\ddagger}$$

y entonces

$$k = \left(\frac{\mathbf{k}T}{h}\right) e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT}$$

Además, puesto que

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\,\Delta S^{\ddagger}$$

obtenemos

$$k = \left(\frac{\mathbf{k}T}{h}\right) e^{\Delta S^{\ddagger}/R} e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} \qquad (1\text{-}7\text{-}7)$$

Esta ecuación puede relacionarse directamente con la expresión de Arrhenius observando que (a partir de consideraciones termodinámicas no explicadas en este libro)

$$E = \Delta H + RT$$

Efectuando la sustitución apropiada se obtiene

$$k = (\mathbf{k}T/h) e^{\Delta S^{\ddagger}/R} e^{-(E - RT)/RT}$$
$$= \left(\frac{e\mathbf{k}T}{h}\right) e^{\Delta S^{\ddagger}/R} e^{-E_a/RT}$$

Por tanto, vemos que el factor de frecuencia de Arrhenius es una función de la entropía de activación.

1-7c Representación gráfica. El curso de una reacción química como se describe en la teoría de velocidad de reacción absoluta puede dibujarse convenientemente en una gráfica de energía libre en función de la "coordenada de reacción". Esta última es simplemente el camino según el cual progresan las variaciones de las diversas distancias interatómicas a medida que el sistema pasa desde las sustancias reaccionantes al complejo activado y a los productos. Una gráfica representativa es la de la *figura 1-2* para la descomposición monomolecular del ácido fórmico

1-7d Efectos de los catalizadores. Un catalizador es una sustancia capaz de lograr que una reacción llegue más rápidamente al equilibrio sin que varíe el valor de la constante de equilibrio y sin que aquél sufra ningún cambio neto. En términos de la teoría de la velocidad de reacción

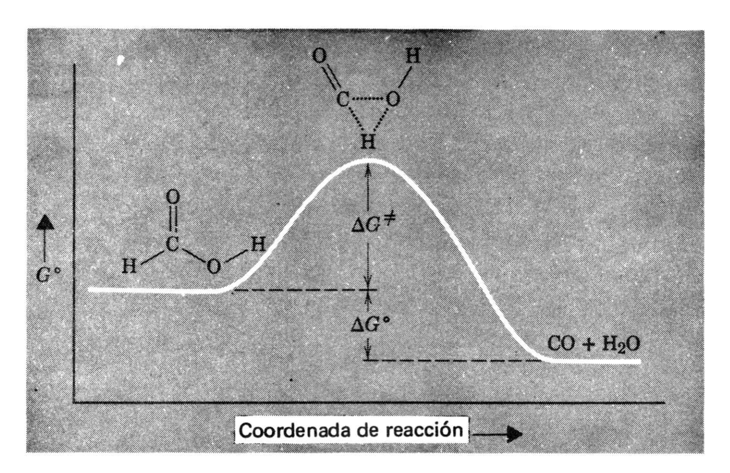


Figura 1-2 *Representación de la energía libre frente a la coordenada de reacción en la descomposición del ácido fórmico.* ΔG^{+} *es la energía libre de activación.* $\Delta G°$ *es la variación de energía libre normal para la reacción completa.*

absoluta, la función de un catalizador es disminuir la energía libre de activación, ΔG^{+}. Algunos catalizadores logran esto ayudando a que los reaccionantes alcancen básicamente el mismo complejo activado que se formaría sin catalizador, pero la mayoría de ellos parecen suministrar una especie de camino diferente, en el que se encuentran temporalmente implicados y que posee una energía libre menor.

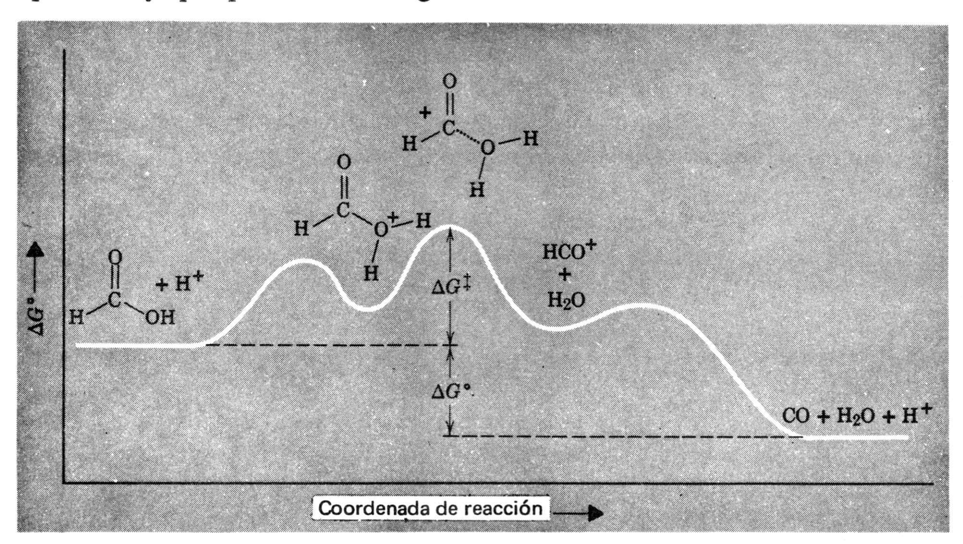


Figura 1-3 *Descomposición por catálisis ácida del ácido fórmico.* $\Delta G°$ *es la misma de la Figura 1-2 pero* ΔG^{+} *es ahora más pequeña.*

Un ejemplo de catálisis ácida en el que son importantes los productos intermedios protonados, proviene del efecto catalítico de los ácidos protónicos sobre la descomposición del ácido fórmico. Si se compara la *figura 1-3* con la *figura 1-2* (curso de la reacción no catalizada), se observa que el

catalizador modifica la manera en que se efectúa la reacción, de manera que disminuye el valor más elevado de la energía libre que debe alcanzarse.

La catálisis puede ser homogénea o heterogénea. En el ejemplo que acabamos de citar, se trata de catálisis homogénea. El ácido fuerte se añade a la disolución de ácido fórmico y el proceso completo prosigue en una única fase líquida. Por otra parte, especialmente en la mayoría de las reacciones industriales importantes, el catalizador es una superficie sólida y las sustancias reaccionantes, ya gases o en disolución, fluyen sobre la superficie. Muchas reacciones pueden catalizarse de diversos modos y, en algunos casos, en forma homogénea y heterogénea.

La hidrogenación de olefinas es un buen ejemplo en el que resultan efectivas tanto la catálisis homogénea como la heterogénea. La reacción sencilla y no catalizada

$$RCH{=}CH_2 + H_2 \longrightarrow RCH_2CH_3$$

es en la práctica muy lenta, a menos que se utilicen temperaturas muy altas, lo que causa otras dificultades, como el encarecimiento y la dificultad de mantener la temperatura y la posibilidad de que tengan lugar otras reacciones no deseadas. Si se permite que los gases se pongan en contacto con ciertas formas de metales nobles, por ejemplo, platino soportado sobre materiales que poseen gran área y superficie, como sílice o alúmina, se produce la catálisis. Se cree que los dos reactantes son absorbidos por la superficie, como sílice o alúmina, se produce la catálisis. Se cree que los dos reactantes son absorbidos por la superficie metálica, posiblemente con disociación del hidrógeno, como se indica en la *figura 1-4.* La catálisis homogénea se efectúa de manera similar o íntegramente sobre un ion metálico que está presente en disolución como una especie compleja. Los

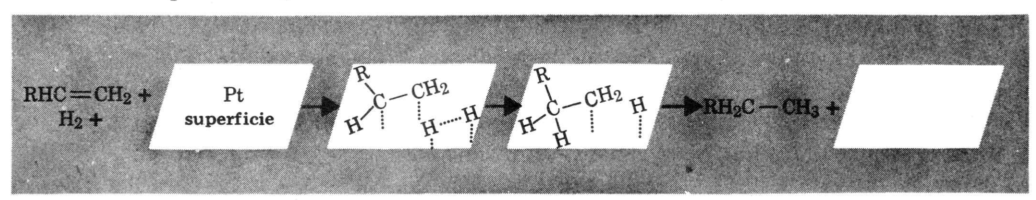


Figura 1-4 *Indicación esquemática de la manera en que una superficie adecuada de platino puede catalizar la hidrogenación de olefinas mediante unión e interacción de los reactantes.*

pasos importantes se cree que son los siguientes, donde M es un átomo metálico tal como Rh:

$$M + H_2 \longrightarrow M\begin{matrix} / H \\ \backslash H \end{matrix} + RCH{=}CH_2 \longrightarrow \begin{matrix} H \quad H \\ \backslash \; / \\ M \\ \uparrow \\ H_2C{=}CHR \end{matrix}$$

$$\swarrow$$

$$CH_3CH_2R \longleftarrow \begin{matrix} \quad R \\ H \quad CH_2 \\ | \quad\; | \\ M{-}CH_2 \end{matrix}$$

1-8
Pila y potenciales de electrodo

Aunque es cierto que la dirección y extensión de una reacción están indicadas por el signo y la magnitud de ΔG°, ésta no es generalmente una magnitud que se pueda medir fácilmente. Existe una clase de reacciones, llamadas reacciones redox en disolución, que con frecuencia permiten medir directamente ΔG°. La magnitud real medida es la diferencia de potencial, ΔE, en voltios, entre dos electrodos. Bajo condiciones apropiadas, esta magnitud puede relacionarse con ΔG°, comenzando con la siguiente ecuación

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \log Q \qquad (1\text{-}8\text{-}1)$$

ΔE° es el denominado potencial normal que se discutirá más detalladamente después. n es el número de electrones en la reacción redox en el sentido en que se escribe, y F es el faraday, 96,500 coulombios.

Q es una expresión con la misma forma algebraica que la constante de equilibrio de la reacción en la que se incluyen las actividades reales que existen cuando se mide ΔE. Evidentemente, cuando cada concentración es igual a la unidad, $\log Q = \log 1 = 0$ y la ΔE medida es igual a ΔE°, el potencial normal de la pila.

Como ejemplo, puede utilizarse la reacción entre los iones zinc e hidrógeno

$$Zn(s) + 2H^+(aq) = Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$$

Para esta reacción, $n = 2$ y Q tiene la forma

$$\frac{A_{H_2} \cdot A_{Zn^{2+}}}{A_{H^+}{}^2} \qquad (A_{Zn} = 1)$$

Supongamos ahora que la reacción que nos interesa prosigue hasta que se alcance el equilibrio. El valor numérico de Q es entonces igual a la constante de equilibrio K. Además, en el equilibrio, desaparece cualquier tendencia de los electrones para fluir desde un electrodo a otro: $\Delta E = 0$. Por lo tanto, resulta

$$0 = \Delta E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln K$$

o bien,

$$\Delta E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K \qquad (1\text{-}8\text{-}2)$$

Sin embargo, ya sabemos que

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \qquad (1\text{-}4\text{-}2)$$

Por lo tanto, disponemos de un camino para poder relacionar los potenciales de pila con los valores de ΔG°, que es

$$\frac{nF}{RT}\Delta E^\circ = -\frac{1}{RT}\Delta G^\circ$$

o bien,

$$\Delta G^\circ = -nF\,\Delta E^\circ \qquad (1\text{-}8\text{-}3)$$

Del mismo modo que los valores de ΔG° para una serie de reacciones pueden sumarse algebraicamente obteniéndose el ΔG° de una reacción que es la suma de las primeras, también pueden combinarse los valores de ΔE°. Sin embargo, hay que recordar que en cada reacción debe utilizarse $n\,\Delta E^\circ$ y no simplemente ΔE°. Por supuesto, el factor F se anulará en dicha operación. Por ejemplo,

$(n = 2)$	$Zn(s) + 2H^+(aq) = Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$	$\Delta E_1^\circ = +0.763$
$(n = 2)$	$2Cr(aq)^{3+} + H_2(g) = 2Cr^{2+}(aq) + 2H^+(aq)$	$\Delta E_2^\circ = -0.408$
$(n = 2)$	$Zn(s) + 2Cr^{3+}(aq) = Zn^{2+}(aq) + 2Cr^{2+}(aq)$	$\Delta E_3^\circ = +0.355$

la relación correcta es

$$2\,\Delta E_3^\circ = 2\,\Delta E_1^\circ + 2\,\Delta E_2^\circ$$

En este ejemplo se han sumado ecuaciones igualadas para obtener una ecuación también ajustada. Esto asegura automáticamente que el coeficiente n es el mismo para cada ΔE°. Sin embargo, cuando se trata de potenciales de electrodo (véase más adelante) en lugar de potenciales de ecuaciones igualadas, la anulación no es automática, como se verá enseguida.

Signos de los valores de ΔE°. Físicamente, no existe una forma absoluta de asociar los signos algebraicos con los valores medidos de ΔE°. Sin embargo, debe adoptarse un convencionalismo para ello, puesto que, como se ha visto antes, los signos de algunas de estas magnitudes se oponen a los de otras. En las reacciones químicas igualadas reales, la convención de signos para los valores de ΔE° está definida por la ecuación 1-6-3. Los valores negativos de ΔG° corresponden a reacciones en las que el estado de equilibrio favorece la formación de productos, esto es, reacciones que transcurren en la dirección en que se escribe. Por lo tanto, reacciones que "marchan" también tienen valores positivos de ΔE°. La

reducción de Cr^{3+} por zinc elemental ($\Delta E^\circ = +0.355$) tiene lugar en consecuencia en la dirección en que se ha escrito en el ejemplo anterior.

Semipilas y potenciales de semipila (o de electrodo). Cualquier reacción química ajustada y completa puede separarse artificialmente en dos "semirreacciones". Del mismo modo, cualquier pila electroquímica completa, puede dividirse en dos semipilas hipotéticas. El potencial de la pila real, ΔE°, puede considerarse entonces como la suma algebraica de los dos potenciales de semipila. En las tres reacciones anteriores existe un total de tres semipilas diferentes. Consideremos en primer lugar la reacción del zinc y $H^+(aq)$:

$$\begin{array}{rlr} \mathrm{Zn(s)} = \mathrm{Zn^{2+}(aq)} + 2\mathrm{e^-} & & E_1^\circ = +0.763\ \mathrm{V} \\ 2\mathrm{H^+(aq)} + 2\mathrm{e^-} = \mathrm{H_2(g)} & & E_2^\circ = 0.000\ \mathrm{V} \\ \hline \mathrm{Zn(s)} + 2\mathrm{H^+(aq)} = \mathrm{Zn^{2+}(aq)} + \mathrm{H_2(g)} & & \Delta E^\circ = +0.763\ \mathrm{V} \end{array}$$

E_1° y E_2° deben escogerse de manera que se obtenga la suma +0.763 V. La única solución para este problema o para cualquier otro similar es asignar un valor arbitrario *convencional* a uno de estos potenciales de semipila. Todos los restantes se podrán determinar a continuación. La elección convencional consiste en asignar un potencial normal de cero a la semipila de hidrógeno. La reacción de la semipila de zinc tal como está escrita tiene entonces un valor de $E^\circ = +0.763$ V. De manera exactamente análoga se obtiene

$$\mathrm{Cr^{3+}(aq)} + \mathrm{e^-} = \mathrm{Cr^{2+}(aq)} \qquad E^\circ = -0.408\ \mathrm{V}$$

Después, estos dos potenciales de semipila pueden utilizarse directamente para calcular el potencial normal para la reducción del Cr^{3+} por el zinc(s):

$$\begin{array}{rlr} \mathrm{Zn(s)} = \mathrm{Zn^{2+}(aq)} + 2\mathrm{e^-} & & E^\circ = +0.763\ \mathrm{V} \\ 2\mathrm{e^-} + 2\mathrm{Cr^{3+}(aq)} = 2\mathrm{Cr^{2+}(aq)} & & E^\circ = -0.408\ \mathrm{V} \\ \hline \mathrm{Zn(s)} + 2\mathrm{Cr^{3+}(aq)} = \mathrm{Zn^{2+}(aq)} + 2\mathrm{Cr^{2+}(aq)} & & \Delta E^\circ = +0.355\ \mathrm{V} \end{array}$$

Puesto que cada reacción comprende el mismo número de electrones, el factor n en la expresión $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ es el mismo en cada caso y se anula.

Cuando dos reacciones de semipila se suman para dar una tercera reacción de semipila, el factor n no se cancela y debe emplearse explícitamente en el cálculo.

Por ejemplo:

$Cl^- + 3H_2O = ClO_3^- + 6H^+ + 6e^-$	$E° = -1.45$	$6E_1^\circ = -8.70$ V
$e^- + \frac{1}{2}Cl_2 = Cl^-$	$E° = +1.36$	$1E_2^\circ = +1.36$ V
$\frac{1}{2}Cl_2 + 3H_2O = ClO_3^- + 6H^+ + 5e^-$	$E° = -1.47$	$5E_3^\circ = -7.34$ V

$$5E_3^\circ = 6E_1^\circ + 1E_2^\circ$$
$$E_3^\circ \neq E_1^\circ + E_2^\circ$$

Tabla 1-2 *Algunos potenciales electródicos de reducción.*

Ecuación de la reacción	$E°$ (volts)
$Li^+ + e = Li$	−3.04
$Cs^+ + e = Cs$	−3.02
$Rb^+ + e = Rb$	−2.99
$K^+ + e = K$	−2.92
$Ba^{2+} + 2e = Ba$	−2.90
$Sr^{2+} + 2e = Sr$	−2.89
$Ca^{2+} + 2e = Ca$	−2.87
$Na^+ + e = Na$	−2.71
$Mg^{2+} + 2e = Mg$	−2.34
$\frac{1}{2}H_2 + e = H^-$	−2.23
$Al^{3+} + 3e = Al$	−1.67
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	−0.76
$Fe^{2+} + 2e = Fe$	−0.44
$Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$	−0.41
$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e = H_3PO_3 + H_2O$	−0.20
$Sn^{2+} + 2e = Sn$	−0.14
$H^+ + e = \frac{1}{2}H_2$	0.00
$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	0.15
$Cu^{2+} + e = Cu^+$	0.15
$S_4O_6^{2-} + 2e = 2S_2O_3^{2-}$	0.17
$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0.34
$Cu^+ + e = Cu$	0.52
$\frac{1}{2}I_2 + e = I^-$	0.53
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e = H_3AsO_3 + H_2O$	0.56
$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$	0.68
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	0.76
$\frac{1}{2}Br_2 + e = Br^-$	1.09
$IO_3^- + 6H^+ + 6e = I^- + 3H_2O$	1.09
$IO_3^- + 6H^+ + 5e = \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	1.20
$\frac{1}{2}Cl_2 + e = Cl^-$	1.36
$\frac{1}{2}Cr_2O_7^{2-} + 7H^+ + 3e = Cr^{3+} + \frac{7}{2}H_2O$	1.36
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	1.52
$Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$	1.61
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	1.77
$\frac{1}{2}S_2O_8^{2-} + e = SO_4^{2-}$	2.05
$O_3 + 2H^+ + 2e = O_2 + H_2O$	2.07
$\frac{1}{2}F_2 + e = F^-$	2.85
$\frac{1}{2}F_2 + H^+ + e = HF$	3.03

Tablas de potenciales de semipila o electrodo. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) ha tomado el acuerdo de que los potenciales de semipila y electrodo se escriban como reducciones, y los términos "potencial de semipila" o "potencial de electrodo" signifiquen valores que lleven el signo apropiado a la reacción de reducción. Por ejemplo, la reacción del electrodo de zinc se tabula así

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- = Zn(s) \qquad E^\circ = -0.763 \text{ V}$$

Se dice que el zinc tiene un potencial de electrodo de *menos* 0.763 V.

Se recuerda más facilmente este convencionalismo si se observa que una reacción de semipila con potencial *negativo* se enriquece en *electrones.* Cuando se combinan dos semipilas para producir una pila electrolítica completa, el electrodo que posea el potencial de semipila normal más negativo será, físicamente el electrodo negativo (fuente de electrones) si la pila funciona como batería.

En la tabla 1-2 se da una relación de los potenciales normales de semipila o electródicos más importantes.

1-9
El núcleo atómico y las reacciones nucleares

Aunque los procesos químicos dependen esencialmente del modo en que interaccionan entre sí los electrones en los átomos y en las moléculas, la naturaleza interna del núcleo y las variaciones en la composicion nuclear (reacciones nucleares) tienen una importante función en el estudio y entendimiento de los procesos químicos. Por el contrario, el estudio de los procesos nucleares constituye un campo importante de la química aplicada y particularmente de la química inorgánica.

El núcleo atómico contiene cierto número *N,* de protones (p), que se denomina número atómico, y cierto número de neutrones (n). Cada una de las masas de estas partículas es aproximadamente igual a la masa unidad, denominándose al número total de nucleones (protones y neutrones), *número de masa, A.* Los dos números, *N* y *A,* designan completamente una especie nuclear dada (sin considerar los estados excitados del núcleo). El número de protones o número atómico, establece el elemento de que se trata, mientras que para un *N* específico, los valores diferentes de *A,* resultantes de los diversos números de neutrones, son los responsables de la existencia de los diferentes *isótopos* de este elemento.

Cuando es necesario especificar un isótopo particular de un elemento, se sitúa el número de masa como superíndice izquierdo. Por tanto, los isótopos del hidrógeno son ^{1}H, ^{2}H y ^{3}H. En este único caso existen símbolos independientes y nombres que se emplean generalmente para los isótopos menos comunes: ^{2}H = D, deuterio, y ^{3}H = T, tritio.

Todos los isótopos de un elemento tienen las mismas propiedades químicas, excepto en lo que se refiere a las diferencias de masa, que pueden alterar las magnitudes exactas de las velocidades de reacción y

propiedades termodinámicas.* Mientras que estos efectos de masa son virtualmente insignificantes en los elementos diferentes al hidrógeno, en éste, el porcentaje de variación en las masas de los isótopos es extraordinariamente alto.

La mayoría de los elementos se encuentran en la naturaleza como mezcla de dos o más isótopos. Así, el estaño es una mezcla de nueve, que va desde el ^{112}Sn (0.96%), pasando por el más abundante, ^{118}Sn (24.03%), hasta el ^{124}Sn (5.94%). Los únicos elementos de la corteza terrestre que son monoisotópicos son ^{27}Al, ^{31}P y ^{55}Mn. Puesto que las masas atómicas exactas de los neutrones y protones son diferentes y ninguna de ellas es rigurosamente igual a la unidad de masa atómica, junto a otras razones que se mencionan enseguida, las masas del núcleo no son iguales a sus números de masa. La masa atómica real del ^{55}Mn, por ejemplo, es 54.9381 unidades de masa atómica.

Generalmente, la composición isotópica de un elemento es constante en toda la Tierra y, por lo tanto, su peso atómico práctico, tal como se encuentra en las tablas corrientes, permanece invariable. En algunos ejemplos, el plomo es el más notable, la composición isotópica varía de un lugar a otro, debido al origen diferente del elemento a partir de especies radioactivas de número atómico mayor. Asimismo en los elementos que no existen en la naturaleza, el "peso atómico" depende del isótopo o isótopos que se producen en las reacciones nucleares. Con propósitos de tabulación, se acostumbra a asignar a éstos el número de masa del isótopo que posee vida más larga.

Desintegración espontánea del núcleo. Unicamente ciertas composiciones nucleares son indefinidamente estables. Todas las restantes se descomponen espontáneamente emitiendo partículas alfa (2p2n) o partículas β (electrones negativos) o bien, en casos excepcionales, de algún otro modo. La descomposición nuclear generalmente va acompañada por la emisión de fotones de alta energía (rayos γ). La emisión alfa reduce el número atómico en 2 unidades y el número de masa en 4. Por ejemplo,

$$^{238}U \longrightarrow {}^{234}Th + \alpha$$

La desintegración β aumenta el número atómico en una unidad sin que varíe el número de masa. En efecto, un neutrón se convierte en protón. Por ejemplo,

$$^{60}Co \longrightarrow {}^{60}Ni + \beta^-$$

Estos dos procesos de desintegración siguen una cinética de primer orden (página 19) y son insensibles a las condiciones físicas o químicas que rodean al átomo. La vida media no resulta afectada por la temperatura, lo

* Otros efectos menores que pueden influir en las propiedades químicas, como por ejemplo, la existencia de formas orto y para en algunas moléculas como H_2 y el efecto de la desintegración radioactiva, no se consideran aquí.

que establece una diferencia importante con las reacciones químicas de primer orden. En resumen, la vida media de un isótopo inestable es una de sus propiedades fijas y características.

Todos los elementos tienen algún isótopo inestable (o sea, radioactivo). Posee particular importancia el hecho de que algunos elementos carecen de isótopos estables. A partir del de número atómico 84 (polonio), no existen elementos que posean *algún* isótopo estable. Algunos de ellos, como por ejemplo, el uranio y el torio, se encuentran en la naturaleza en grandes cantidades, debido a que tienen por lo menos un isótopo de vida muy larga. Otros, como por ejemplo, el Ra y Rn se encuentran únicamente en pequeñas cantidades en estado estable como intermedios en desintegraciones radiactivas en cadena. Otras, como por ejemplo, At y Fr no poseen ni un solo isótopo lo bastante estable como para que se presenten en cantidades macroscópicas. Asimismo, existen otros dos elementos, Tc y Pm, que no solamente no poseen isótopos estables sino que ninguno es de vida lo suficientemente larga como para que haya cualquier cantidad detectable en la naturaleza. Los dos se obtienen en forma de productos de fisión.

Fisión nuclear. Muchos de los núcleos más pesados pueden romperse en un proceso inducido denominado fisión nuclear, en dos fragmentos de tamaño intermedio. El proceso tiene lugar mediante captura de un neutrón por el núcleo pesado, lo que da lugar a un estado excitado que se escinde. En el proceso se liberan algunos neutrones y una gran cantidad de energía. Puesto que en el proceso se generan más neutrones que los que se requieren para que se realice, es posible que se provoque una reacción en cadena. Cada fisión individual puede conducir a una media de más de una fisión posterior. En consecuencia, el proceso puede llegar a sostenerse por sí mismo (reactor nuclear) o incluso a explotar (bomba atómica). Un ejemplo representativo de un proceso de fisión nuclear (mostrado en forma esquemática en la *figura 1-5*) es el siguiente

	^{235}U	+ n →	^{141}Ba +	^{92}Kr +	3n
Número de masa	235	1	141	92	3
Número atómico	92	0	56	36	0
Neutrones	143	1	85	56	3

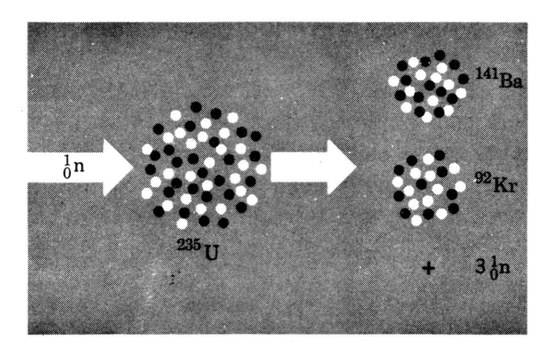


Figura 1-5 *Ecuación esquemática de un proceso típico de fisión nuclear.*

Fusión nuclear. En principio, los núcleos muy ligeros pueden combinarse para formar otros más pesados, produciéndose de hecho liberación de energía. Esos procesos son la fuente principal de la energía liberada en el Sol y en otras estrellas. Asimismo, constituyen la base de la bomba de hidrógeno. En actualidad, la investigación técnica que se lleva a cabo pretende adaptar los procesos de fusión nuclear a una producción de energía continua y controlada, pero no se espera obtener resultados prácticos en un futuro próximo.

Energías nucleares de enlace. Las razones por las que los procesos de de fisión y fusión son fuentes de energía nuclear pueden comprenderse realizando una representación de la energía de enlace por nucleón en función del número de masa (*figura 1-6*). La energía de enlace se puede

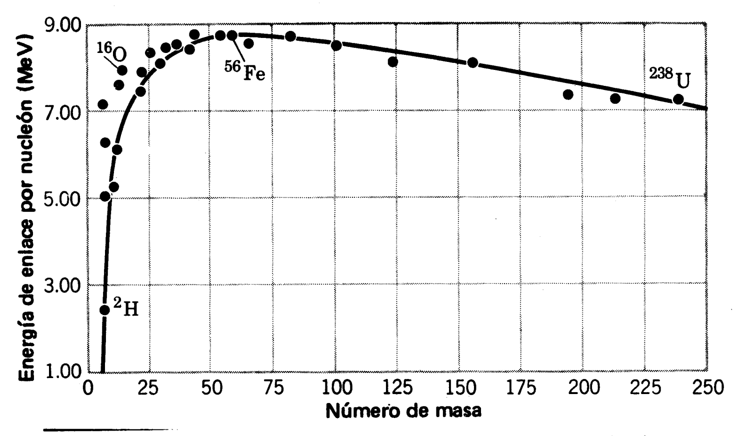


Figura 1-6 ***Energía de enlace de los nucleones en función del número de masa.***

calcular restando la masa nuclear real de la suma de las masas individuales de los neutrones y protones constituyentes y convirtiendo la diferencia de masa en energía aplicando la ecuación de Einstein, $e = mc^2$. La unidad usual para las energías nucleares es un millón de electrón voltios (MeV), que es igual a $96{,}5 \times 10^6$ kJ mol^{-1}.

Por ejemplo, para el ^{12}C se tiene

1. Masa real:	12.000000 uma
2. 6x masa del protón:	6.043662 uma
3. 6x masa del neutrón:	6.051990 uma
(2) + (3) − (1) =	0.095652 uma

Una uma = 931.4 MeV. Por tanto:

Energía total de enlace = (931.4)(0.095652) = 89.09 MeV.

Energía de enlace por nucleón = (89.09)/12 = 7.42 MeV.

Puesto que la formación de un núcleo de masa intermedia libera más energía por nucleón que la formación de otros muy ligeros o muy pesados, se liberará energía cuando se escindan (fisionen) núcleos muy pesados o cuando colisionen (se fusionen) otros muy ligeros.

Reacciones nucleares. En muchas ocasiones, el químico necesita con

frecuencia isótopos no disponibles en la naturaleza o incluso elementos que no se encuentran en aquella. Todos ellos pueden obtenerse en reactores nucleares. En general, se forman cuando el núcleo de un isótopo particular de un elemento captura una o más partículas (partículas alfa o neutrones) formándose un intermedio inestable. Esta desintegración da como resultado que salga una o más partículas, obteniéndose el producto. Las variaciones más comunes se indican en la *figura 1-7.*

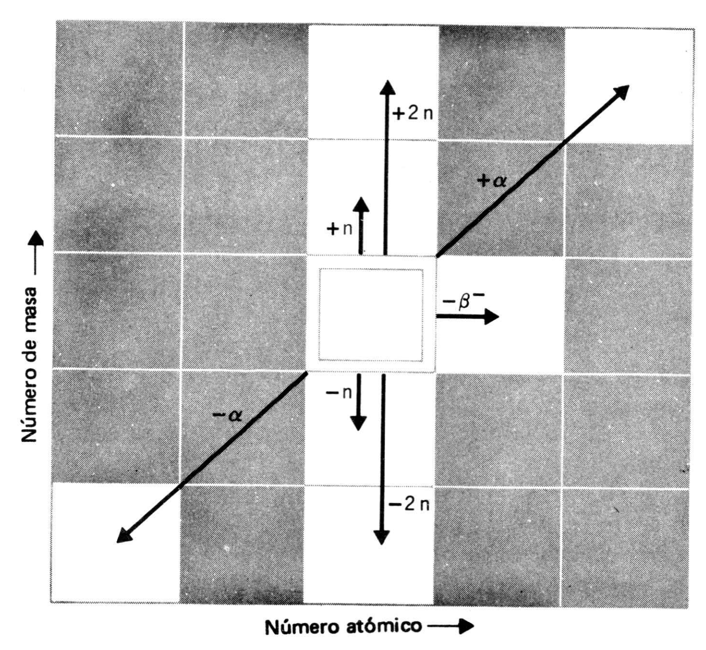


Figura 1-7 *Diagrama en que se aprecia cómo cambia el núcleo con los procesos más importantes de captura o expulsión de partículas nucleares.*

Una abreviatura conveniente para escribir reacciones nucleares es la que se expone a continuación para el proceso que se utiliza en la preparación de un isótopo del astato.

$$^{209}Bi(\alpha, 2\,n)^{211}At$$

Esta ecuación expresa que el ^{209}Bi captura una partícula-α, y la especie nuclear resultante, que no puede aislarse, emite inmediatamente dos neutrones resultando el isótopo del astato de número de masa 211. El número de masa se incrementa en 4 (por α) menos 2 (por 2n) = 2 unidades, y el número atómico aumenta en dos unidades debido a los dos protones de la partícula-α. Otra reacción nuclear representativa es

$$^{209}Bi(n, \gamma)^{210}Bi \longrightarrow {}^{210}Po + \beta$$

Cuestionario

A

1. ¿Cuáles son los prefijos para cada uno de los múltiplos 10^n, siendo $n = -1$, $-2, -3, -6, -9, -12, 1, 2, 3, 6, 9$ y 12?
2. ¿Cuáles son las unidades SI para longitud, masa, tiempo, corriente eléctrica y temperatura? ¿Cómo se abrevian?
3. ¿Qué es un angstrom? ¿Es una unidad SI? ¿Cuál es su relación con algunas unidades SI?
4. ¿Cuál es la unidad SI para la energía? ¿Cuáles son las unidades de energía no pertenecientes al sistema SI que se utilizan con mayor frecuencia?
5. Definir proceso exotérmico y endotérmico. ¿Cuáles son los signos de ΔH para cada tipo de proceso?
6. ¿Cuál es la entalpia normal de formación de un compuesto definido? Escribir la ecuación química apropiada para ΔH_f° de CF_3SO_3H.
7. ¿Cuáles son los nombres vulgares más comunes empleados para la entalpia de ionización y la entalpia de interacción electrónica?
8. Escribir una ecuación que pueda utilizarse para definir el significado de la energía de enlace S-F en el SF_6. ¿Cómo está este valor probablemente relacionado con la energía del proceso $SF_6(g) = SF_5(g) + F(g)$?
9. ¿Cómo varían en la práctica las energías de enlace en función del orden de enlace?
10. Completar las ecuaciones siguientes utilizando las magnitudes indicadas:

$$\Delta G = \Delta H, \Delta S, T$$
$$\Delta G^\circ = K, R, T$$
$$\Delta G^\circ = n, F, \Delta E$$

$$k = A, E_a, R, T$$

$$\Delta E = \Delta E^\circ, R, T, n, F, Q$$
$$\Delta E^\circ = R, T, n, F, K$$

11. Dar una definición cualitativa de la entropía.
12. ¿Qué significado tiene el que los valores de ΔG° sean <0, 0 y >0?
13. ¿Qué se entiende por la ley de velocidad? ¿Cómo se relaciona con la ecuación ajustada de una reacción?
14. ¿Cómo se define la vida media ($t_{1/2}$) en términos de la constante de velocidad? ¿A qué orden de reacción puede aplicarse exclusivamente el concepto de vida media?
15. ¿Cuál es la suposición convencional y arbitraria adoptada para definir las magnitudes de los potenciales de semipila? ¿Cuál es la convención de signos?
16. Definir número de masa, número atómico, isótopo, monoisotópico (elemento), desintegración α, β, fisión nuclear, fusión nuclear y energía de enlace nuclear.
17. ¿Cuál es el elemento cuyos isótopos tienen nombres diferentes? ¿Cuáles son?
18. Representar la curva de energía de enlace nuclear por nucleón frente al número de masa.

B

1. ¿Cómo puede determinarse el potencial absoluto de semipila en lugar del valor arbitrario basado en que E° para el electrodo de hidrógeno es igual a cero?
2. Nombra tantos elementos como puedas en los que la entalpía de interacción electrónica sea negativa.
3. La energía de enlace N-N en el F_2NNF_2 es de sólo 80 kJ mol^{-1} comparada con los 160 kJ mol^{-1} en el H_2NNH_2. Sugiere una razón.
4. ¿Cuáles serán los signos de las variaciones de entropía de los procesos siguientes?

$$H_2O(l) = H_2O(g)$$
$$P_4(g) + 10F_2(g) = 4PF_5(g)$$
$$I_2(s) + Cl_2(g) = 2ICl(g)$$
$$BF_3(g) + NH_3(g) = H_3NBF_3(g)$$

5. Suponiendo que las energías de enlace son esencialmente independientes de la temperatura, sugerir una razón que justifique la existencia de muchas reacciones químicas que están favorecidas termodinámicamente a altas temperaturas, mientras otras lo son a bajas temperaturas.
6. Utilizando la tabla 1-1 calcular los valores de ΔH_f° para las moléculas siguientes: $HNCl_2$, CF_3SF_3, Cl_2NNH_2, $(CH_3)_6Ge_2$.
7. ¿Cuál supones que es la razón termodinámica por la que la reacción siguiente tiene una constante de equilibrio >1?

$$BCl_3(g) + BBr_3(g) = BCl_2Br(g) + BClBr_2(g)$$

8. Algunas reacciones químicas tienen leyes de velocidad de dos términos; por ejemplo, en solución acuosa:

$$Pt(NH_3)_3Cl^+ + Br^- = Pt(NH_3)_3Br^+ + Cl^-$$
$$\text{Velocidad} = k[Pt(NH_3)_3Cl^+] + k'[Pt(NH_3)_3Cl^+][Br^-]$$

¿Cuál supones, en general, que es la causa de este fenómeno? Discute específicamente, entonces, la reacción anterior.

9. A veces, las leyes de velocidad para reacciones en medio acuoso se expresan con $[H^+]^{-1}$. ¿Cuál será el modo equivalente de expresión en el que se elimine el exponente negativo? ¿Cómo varía la magnitud de la constante de velocidad cuando la ley de velocidad se reordena de este modo?

Capítulo 1

Guía de estudio

Objetivos. Este capítulo resume la química física que es útil y a veces esencial para la comprensión del resto del libro. No se pretende que este capítulo suministre una introducción *ab initio* de esta materia, sino solamente un resumen o recopilación.

Se supone que el estudiante de este libro ha tenido ya un curso introductorio de físico química básica, o que lo estará realizando mientras estudia este libro.

No es necesario que este capítulo se estudie en su totalidad —ni siquiera en parte— antes de proceder al del resto del libro. El estudiante debe asegurarse, sin embargo, de que ha logrado asimilar la sección 1-1 (unidades) y los convencionalismos de signos para las variaciones energéticas que se estudian en la sección 1-2.

Lecturas complementarias. Cualquier libro de texto bueno y moderno de química física suministrará una presentación más didáctica y detallada de los diversos tópicos que se cubren en este capítulo.

La termoquímica está bien tratada por W. E. Dasent en su libro *Energetics Inorganic,* Penguin Books, 1970.

Las entalpias de ionización y las de interacción electrónica se han revisado recientemente por J. F. Liebman, *J. Chem. Educ., 50,* 831 (1973).

2

estructura atómica

2-1
Introducción

El término estructura atómica se emplea habitualmente para incluir no sólo las distribuciones posibles de los electrones en torno al núcleo sino también las energías y propiedades magnéticas de aquellos, las entalpias de ionización y otras propiedades similares que dependen de la distribución.

Antes de 1913, se había hecho mucho trabajo experimental para la medida de las frecuencias de la luz que podían absorberse o emitirse por los átomos. Así se encontró que era característico de los átomos el absorber o emitir luz a ciertas frecuencias nítidamente definidas. Las preguntas lógicas que surgieron fueron: ¿por qué es cierto esto y qué es lo que determina las frecuencias exactas que varían de un tipo de átomo a otro? Los esfuerzos para responder a estas preguntas tendieron naturalmente a centrarse en el átomo de hidrógeno, que es el más pequeño y simple, y posee el espectro más sencillo.

Se había encontrado que las líneas espectrales del átomo de hidrógeno consistían en varias series de líneas convergentes (*figura 2-1*) cuyos tipos se ajustaban rigurosamente a las ecuaciones siguientes:

1. Serie ultravioleta (Lyman):

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 2, 3, 4, 5 \ldots$$

2. Serie visible (Balmer):

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 3, 4, 5, 6 \ldots$$

3. Serie infrarroja (Paschen):

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad n = 4, 5, 6, 7 \ldots$$

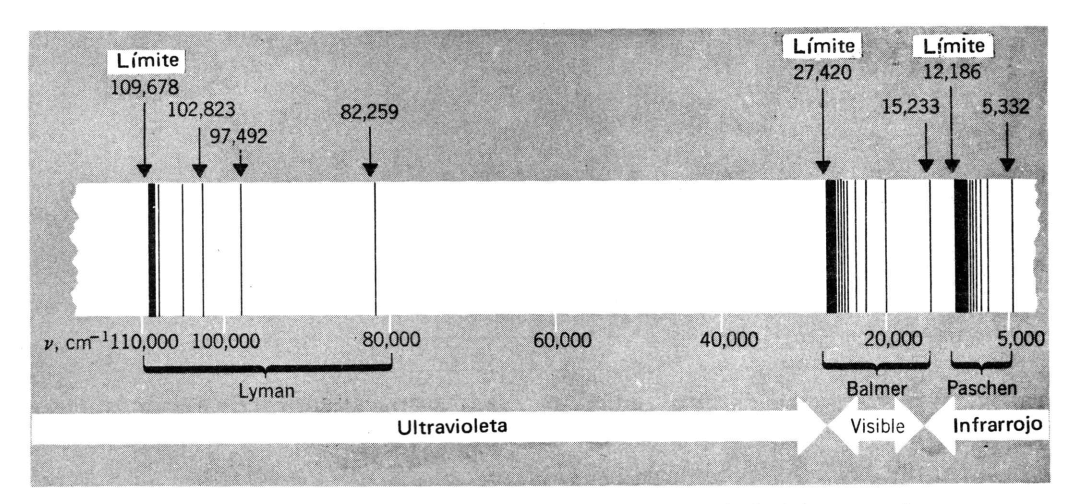


Figura 2-1 *Aspecto del espectro de emisión del átomo de hidrógeno, tal como se registra en una cinta de película. En cada serie, las líneas se acercan cada vez más de derecha a izquierda. Cuando se va alcanzando cada límite, están demasiado próximas unas de otras y no pueden dibujarse por separado. Más allá, dentro del infrarrojo, existen otras dos series bien definidas que no están representadas.*

Estas fórmulas, desarrolladas por Rydberg, contienen una constante empírica, R, igual a 109.678 cm^{-1}. Es evidente que todas ellas son casos especiales de la fórmula general:

$$\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad \begin{array}{l} m = 1, 2, 3, 4 \ldots \\ n = (m+1), (m+2), (m+3), \ldots \end{array}$$

Las observaciones anteriores resultan elegantes y simples, y poseen esa especie de claridad que el científico metódico desea en su propio trabajo. No obstante, en la primera década de este siglo, los científicos encontraron que esos datos eran extremadamente frustrantes, puesto que no se podía dar ninguna explicación de los mismos. En 1913, un joven físico danés, Niels Bohr, hizo una atrevida proposición. En primer lugar aceptó el hecho de que las observaciones desafiaban toda explicación en los términos de las teorías que por entonces estaban en boga; en consecuencia rompió con la tradición. Bohr propuso que el electrón podía girar indefinidamente alrededor del protón en órbitas de radio específico, al mismo tiempo que los físicos clásicos declaraban que esto era imposible, asegurando que el electrón describiría una espiral hacia dentro, radiando energía de forma continua y que finalmente caería sobre el núcleo.

A continuación Bohr encontró un modo de seleccionar sus órbitas, de tal forma que podía deducir las fórmulas de Rydberg. Esto lo logró imponiendo una condición. En cada órbita, el momento angular del electrón, mvr, debía estar cuantizado, es decir, poseer un valor determinado por la fórmula

$$mvr = n\frac{h}{2\pi}, \qquad \text{donde } n = 1, 2, 3, 4, \ldots$$

en la que *m, v, r* y *h* son la masa y la velocidad del electrón, el radio de la órbita y la constante de Planck. Era necesario que *n,* denominado *número cuántico* de la órbita, fuese un entero. Estos dos puntos –órbitas estables y la condición de cuantización, estaban en contra y absolutamente en desacuerdo, respectivamente, con la teoría aceptada en aquel tiempo por los físicos. Sin embargo, empleando estas suposiciones y tratando toda la física restante de manera perfectamente tradicional, se determinó que la energía y el radio de cada órbita estaban determinados por

$$E = -\frac{Z^2 e^4 m}{8n^2 h^2 \epsilon_0^2} \qquad \text{(2-1-1)}$$

$$r = \frac{n^2 h^2 \epsilon_0}{\pi m Z e^2} \qquad \text{(2-1-2)}$$

donde Z es la carga nuclear. Aunque para el átomo de hidrógeno esta magnitud es igual a 1 y se puede omitir, se incluye en las ecuaciones anteriores para que resulten generales.

El conjunto de constantes en la expresión de E es igual al valor de la constante de Rydberg. En resumen, Bohr concluyó que

$$E = -\frac{R}{n^2}$$

La explicación de las series espectrales resultaba ahora asequible. El menor valor de la energía (el más negativo) es $-R/1^2 = -R$. Si el electrón se excita a una órbita de mayor energía ($n > 1$) y luego vuelve a caer a la de $n = 1$, se obtiene la serie ultravioleta de líneas, ya que el electrón perderá una energía igual a $R(1/1^2 - 1/n^2)$. Las otras series surgen cuando el electrón cae desde órbitas superiores a las de $n = 2$ (serie visible) y $n = 3$ (serie infrarroja). Estas relaciones se muestran en la *figura 2-2.*

En todo el razonamiento anterior Bohr utilizó el primer postulado de Planck, también en desacuerdo con la física clásica, de que la radiación está cuantizada y de que cada cuanto de radiación de frecuencia $\bar{\nu}$ tiene una energía, E, que está determinada

$$E = h\bar{\nu}$$

El radio calculado para la órbita más estable es 0.529 Å, y se le denomina radio de Bohr.

El modelo de Bohr fue ampliado por Sommerfeld, que mostró que las particularidades más finas del espectro del átomo de hidrógeno, observadas por aplicación de un campo magnético, podían explicarse si se utilizaban órbitas circulares y elípticas. Así se introdujo otro número cuántico en que se tomaba en cuenta la elipticidad de la órbita. Desgraciadamente la teoría de Bohr-Sommerfeld se tuvo que abandonar por una serie de razones. Entre otras cosas, no explicaba satisfactoriamente átomos más complicados que el hidrógeno. Pero la razón más importante fue que otro

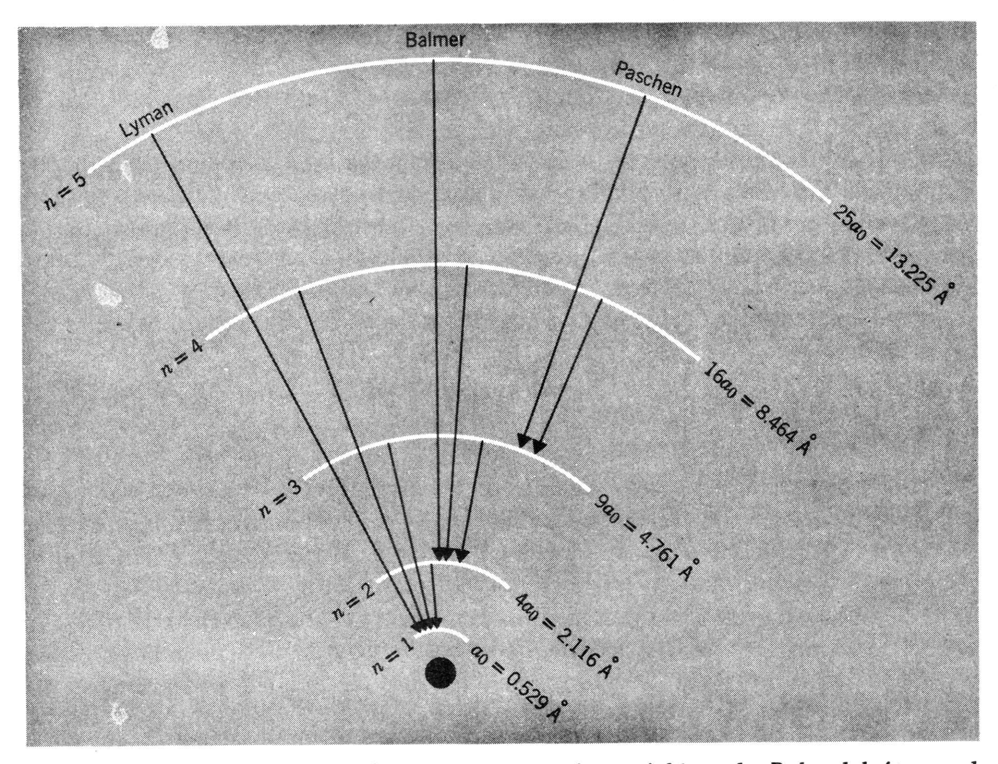


Figura 2-2 *Indicación esquemática de las energías y órbitas de Bohr del átomo de hidrógeno y del modo como surgen las series espectrales analizadas en el texto. Cada arco representa una parte de una órbita. Se representan el número cuántico,* n, *y el radio de cada una.*

trabajo mostró que no era correcto considerar a los electrones en los átomos como partículas discretas con posiciones y velocidades definidas en forma exacta, tal como ocurría en el modelo de Bohr.

2-2
Mecánica ondulatoria

Como se indicó antes, una razón por la que se abandonó el modelo de Bohr, fue el hecho de que otro trabajo teórico y experimental puso de manifiesto que los electrones poseen propiedades ondulatorias. En 1924, el físico francés De Broglie sugería que toda la materia a veces presentaba propiedades ondulatorias. En concreto, se postuló que las pequeñas partículas como los electrones o los nucleones, que se mueven con una velocidad v, poseen un carácter ondulatorio asociado, de manera que la longitud de onda, λ se relaciona con la masa, m, y con la velocidad mediante la ecuación. 2-2-1.

$$\lambda = \frac{h}{mv} \qquad (2\text{-}2\text{-}1)$$

Algunos años más tarde, dos americanos, Davisson y Germer, mostraron experimentalmente que un cristal difracta un haz de electrones del mismo modo en que a un haz de rayos X, donde la longitud de onda efectiva de los electrones es exactamente la requerida por la fórmula de De Broglie.

Un poco después de estos avances surgió la proposición del alemán Schrödinger, de que esas, "partículas en movimiento" podían describirse mediante una ecuación que él había desarrollado, denominada "ecuación de ondas". La teoría completa del comportamiento de partículas subatómicas de acuerdo con la ecuación de ondas se llama mecánica ondulatoria. Cuando esta teoría se aplica a los átomos, se obtiene el mismo resultado que obtuvo Bohr para los niveles de energía del electrón en el átomo de hidrógeno, al mismo tiempo que da una visión correcta de las propiedades de otros átomos más complicados.

Una de las ideas básicas de la mecánica ondulatoria es la de que no puede precisarse específicamente la posición del electrón, considerado como partícula discreta. En lugar de ello, existe una *función de ondas*, ψ, que posee un valor exacto en cada punto del espacio. La función de ondas se puede interpretar de una de las dos maneras siguientes:

1. Se considera al electrón como una partícula discreta; el cuadrado de la función de ondas, ψ^2, da cuenta de la probabilidad relativa de su existencia en cualquier punto determinado.

2. Se considera al electrón como una distribución de carga negativa en forma de nube, cuya densidad varía de un sitio a otro de acuerdo con la magnitud de ψ^2.

Aquí se empleará la segunda interpretación. Para ilustrarla y compararla con el modelo de Bohr, la *figura 2-3* muestra el orbital de menor energía del átomo de hidrógeno de acuerdo con cada teoría. Según la mecánica ondulatoria, la distribución de la densidad electrónica posee simetría esférica alrededor del núcelo. La densidad electrónica tiene su máximo valor en el núcleo y disminuye exponencialmente al aumentar el radio. Es más interesante la representación de la fracción de densidad

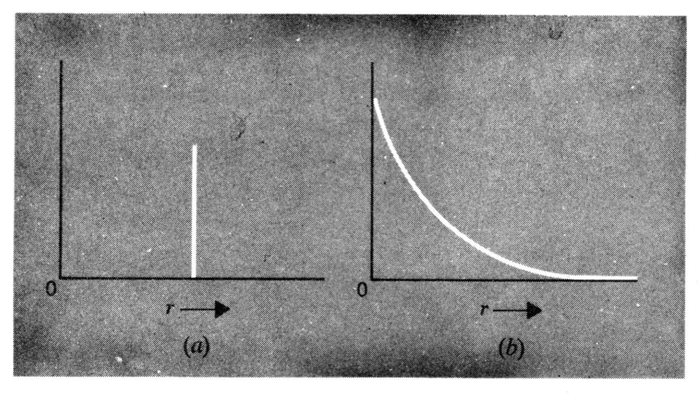


Figura 2-3 *Comparación de la distribución electrónica en función de la distancia,* r, *desde el núcleo en el orbital más estable del átomo de hidrógeno para (a) el átomo de Bohr y (b) el átomo según la mecánica ondulatoria. En (a) el electrón se encuentra enteramente a una distancia (a_0) del núcleo perfectamente definida. En (b) el electrón se extiende en un intervalo de distancias.*

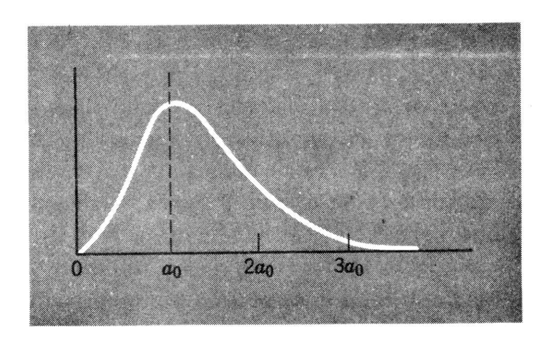


Figura 2-4 *Función de distribución de la densidad radial para el orbital más estable del átomo de hidrógeno.*

electrónica que existe en cada capa esférica delgada sucesiva desde el núcleo hacia afuera. Se le denomina función de distribución de la densidad radial. Es igual a $4\pi r^2 \psi^2$ y se muestra en la *figura 2-4.* Su valor es cero en el núcleo, donde $r = 0$, y va aumentando hasta alcanzar un máximo. Este máximo coincide exactamente con el radio de la órbita de la teoría de Bohr, $a_0 = 0.529$ Å.

2-3
Orbitales atómicos en la mecánica ondulatoria

A continuación se considerará la serie completa de funciones de onda para el electrón en el átomo de hidrógeno. Se les denomina orbitales, puesto que resultan ser las análogas en la mecánica ondulatoria a las órbitas de Bohr. En la mecánica de ondas existe nuevamente un número cuántico n que toma los valores enteros desde 1 a ∞. Para cada valor de n, existe un segundo número cuántico ℓ, cuyos valores son 0, 1, 2,. . ., n-1. Finalmente, hay un número cuántico $m\ell$, que toma los valores comprendidos entre $-\ell$ y $+\ell$. El modelo resultante se presenta para los orbitales más estables en la tabla 2-1.

Tabla 2-1. *Números cuánticos y símbolos de los orbitales atómicos*

n	l	m_l	
1	0	0	1*s*
2	0	0	2*s*
2	1	−1, 0, 1	2*p*
3	0	0	3*s*
3	1	−1, 0, 1	3*p*
3	2	−2, −1, 0, 1, 2	3*d*
4	0	0	4*s*
4	1	−1, 0, 1	4*p*
4	2	−2, −1, 0, 1, 2	4*d*
4	3	−3, −2, −1, 0, 1, 2, 3	4*f*

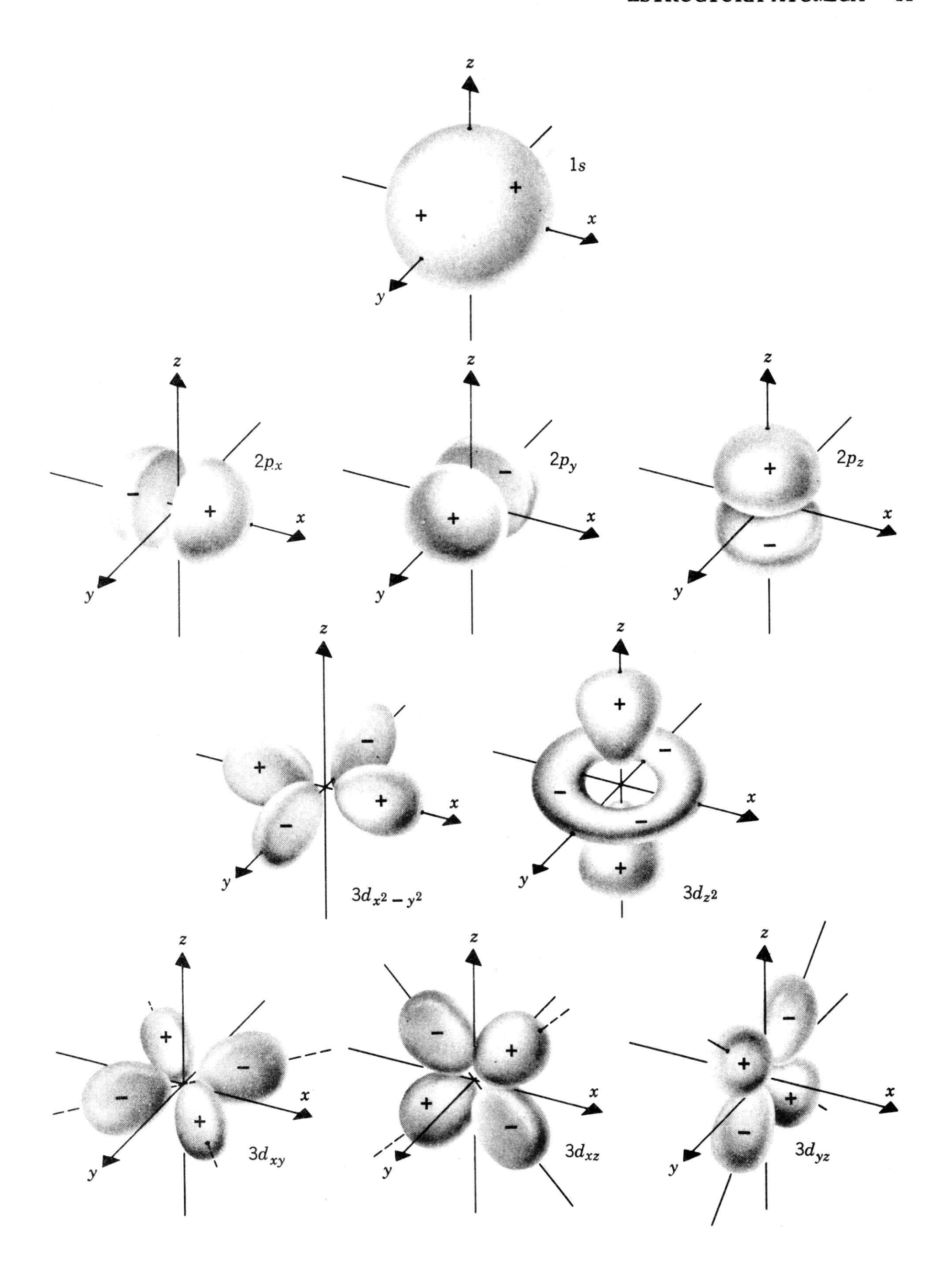


Figura 2-5 *Funciones de onda hidrogenoides de los orbitales. El orbital d_z2 y los orbitales* p *son cuerpos de revolución en torno al eje de orientación, pero los lóbulos de los restantes orbitales* d *no son de sección circular. Obsérvese también que los dos lóbulos de los orbitales p son de signo diferente y que los de los orbitales d alternan su signo, es decir, pares opuestos tienen el mismo signo. Los orbitales no están dibujados a la misma escala.*

Existen tipos diferentes de orbitales, llamados *s, p, d, f* (seguidos alfabéticamente por *g, h,* etc.), cuyos valores de ℓ son 9, 1, 2, 3, etc., respectivamente. Para cada valor de *n* existe un orbital *s*. Para cada valor de *n* comenzando por 2, existe una serie de tres orbitales *p*, y así sucesivamente.

Desde un punto de vista químico, las formas de estos orbitales son muy importantes. La *figura 2-5* muestra de modo esquemático las formas de los orbitales. En cada caso se ha dibujado un contorno que incluye una gran parte de la densidad electrónica total. Cada lóbulo lleva un signo algebraico que es el signo de la función de onda, ψ en esa región del espacio. Debe recordarse que la densidad electrónica misma, que debe ser siempre positiva, viene dada por ψ^2.

Orbitales *s*. Todo orbital *s* es esféricamente simétrico. El orbital 1*s* siempre es positivo. Comenzando con el 2*s*, existen regiones positivas y negativas alternas. Esto se aprecia mejor en la *figura 2-6* que muestra la variación de las amplitudes con *r* para los orbitales 1*s*, 2*s* y 3*s*. A partir de las distribuciones de la densidad radial se observa que la mayor concentración de la densidad electrónica se sitúa a distancias progresivamente mayores del núcleo a medida que *n* aumenta. Otros tipos de orbitales (*p, d,* etc.) siguen un modelo similar. El primero de esos orbitales (2*p*, 3*d*, etc.) tienen un factor radial exponencial simple, el siguiente tiene una región interna positiva y una externa negativa, y así sucesivamente. Las superficies esféricas en las que se efectúa un cambio de signo de ψ (y $\psi^2 = 0$ asimismo) se denominan nodos radiales.

Orbitales *p*. Cada orbital consta de un lóbulo positivo a lo largo de la extensión positiva de un eje cartesiano y un lóbulo negativo a lo largo de la extensión negativa del mismo eje. Existen tres orbitales en cada serie, uno a lo largo del eje x, p_x, uno a lo largo del eje y, p_y, y uno a lo largo del eje z, p_z. Los orbitales 2*p* no tienen nodos radiales, pero éstos existen ya a partir del 3*p*.

Orbitales *d*. Cada serie de orbitales *d* consta de cinco miembros. Existen muchos modos igualmente correctos de representarlos, pero la usual es la serie particular que se presenta en la *figura 2-5*. Son importantes las siguientes particularidades.

1. El orbital d_{z^2} es simétrico alrededor del eje *z*.

2. Los orbitales d_{xy}, d_{yz} y d_{zx} son exactamente iguales excepto en que tienen sus máximas amplitudes en los planos *xy, yz* y *zx*, respectivamente.

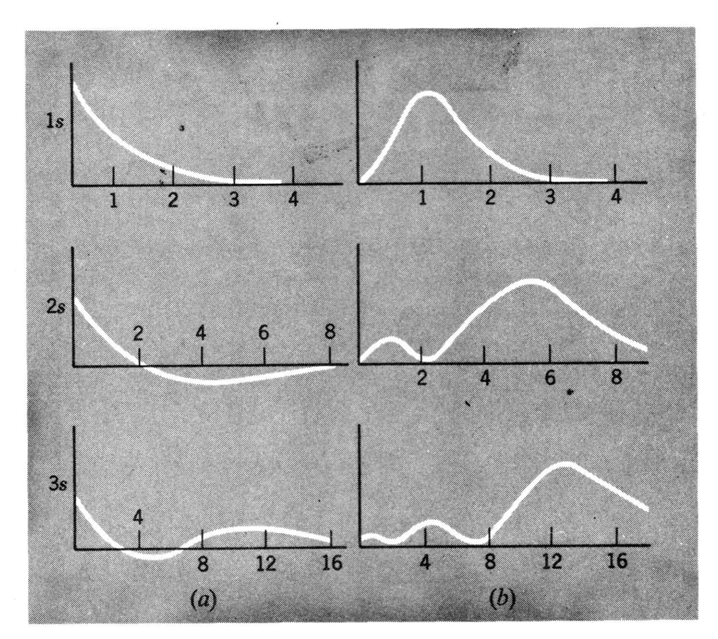


Figura 2-6 *(a) Representación de la función de onda radial,* R, *frente a r/a_0. (b) Representación de las funciones de distribución de densidad, $4\pi r^2 \psi^2$ frente a r/a_0. Las ordenadas son solamente relativas; obsérvense las diferentes escalas de abscisas.*

3. El orbital $d_{x^2-y^2}$ tiene exactamente la misma forma que el orbital d_{xy} pero está rotado 45° alrededor del eje z, de manera que sus lóbulos están dirigidos a lo largo de los ejes x e y.

Orbitales *f*. Para cada número cuántico principal comenzando en el 4, hay una serie de orbitales *f*. Los orbitales *4f* sólo tienen una pequeña función en el enlace químico, aunque los orbitales *5f*, indudablemente, se emplean mucho en el enlace en varios compuestos formados por los elementos actínidos. No obstante, la necesidad de la consideración detallada de las formas de los orbitales *f* es insuficiente para justificar su inclusión en este lugar.

Por último, y respecto al átomo de hidrógeno, es importante considerar el orden creciente de energía de estos orbitales. Como ya se ha observado, la energía se determina con muy buena precisión por la ecuación 2-2-1. Así se obtiene el modelo que se presenta en la parte izquierda de la *figura 2-7*. No existe diferencia significativa en las energías de los orbitales para un *n* determinado, aun cuando difieran en sus valores de ℓ y m_ℓ en el *átomo de hidrógeno*. Sin embargo, pronto se verá que este modelo sencillo cambia en los átomos con muchos electrones.

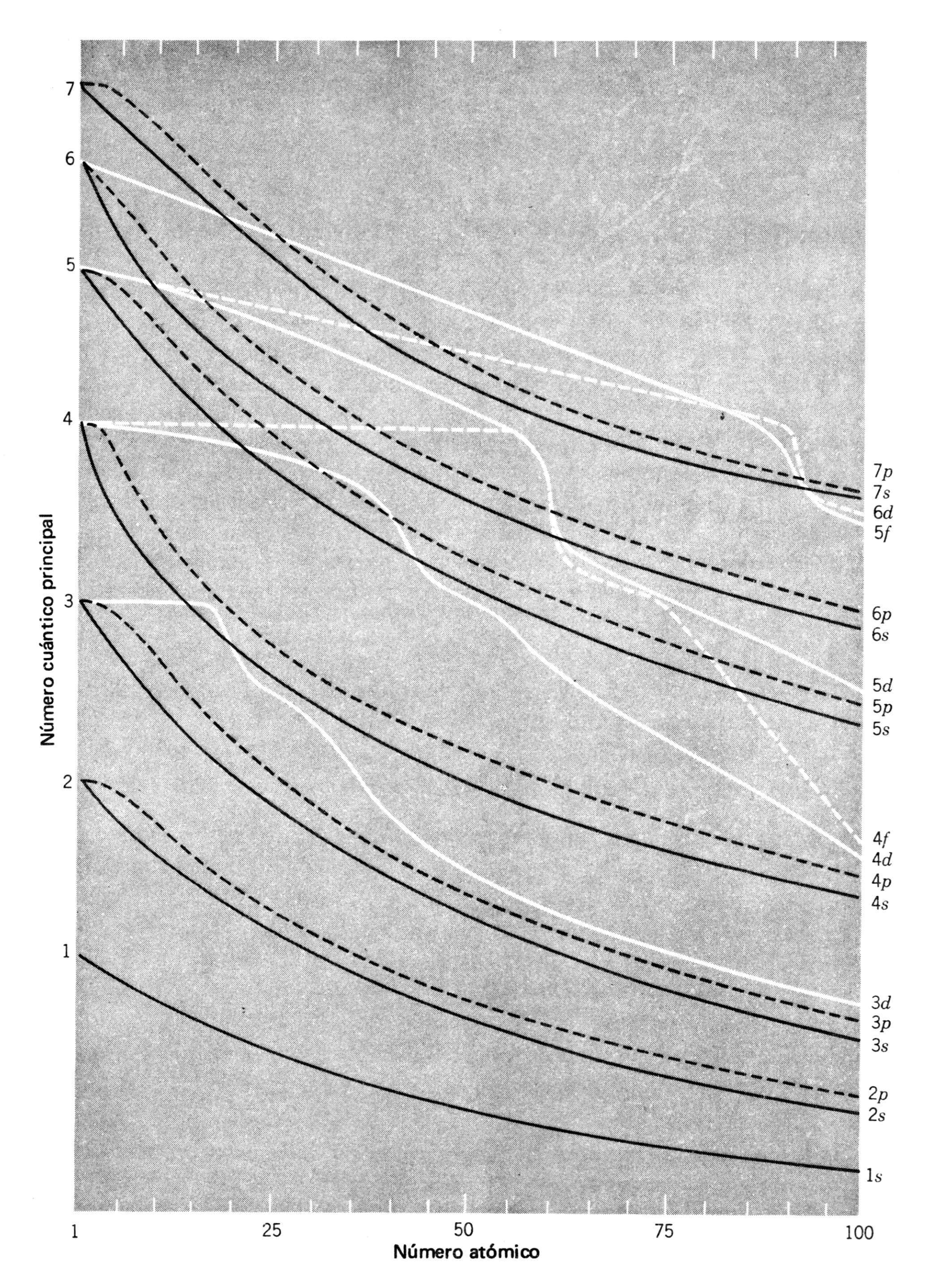


Figura 2-7 *Variación de las energías de los orbitales atómicos con el incremento del número atómico en los átomos neutros (las energías no están rigurosamente a escala).*

2-4
Spin electrónico, principio de exclusión y configuraciones electrónicas

Cada electrón tiene una propiedad llamada *spin*, que puede imaginarse si se concibe el electrón como partícula discreta que estuviera girando como lo haría un trompo alrededor de un eje que pasara a través de él. Son dos las consecuencias importantes del spin electrónico. La primera es que dicha propiedad debe especificarse por un número cuántico adicional, m_s, que puede tomar los valores de $+1/2$ o $-1/2$, dependiendo de si la dirección del spin es la de las agujas del reloj o la de sentido contrario. La otra es que la rotación de la carga eléctrica alrededor de un eje causa momento magnético dipolar que puede apuntar hacia arriba o hacia abajo, dependiendo de la dirección del spin. Esto provoca que las sustancias que tienen más spines en una dirección que en la otra adquieran propiedades magnéticas importantes como veremos después (página 64). El punto importante radica ahora en que el número cuántico de spin electrónico de $+1/2$ o $-1/2$ que tiene una importante función en la manera en que los electrones pueden ocupar orbitales cuando están presentes dos o más electrones.

El principio de exclusión. Cuando un electrón está asignado a un orbital puede describirse plenamente relacionando cuatro números cuánticos.

1. El número cuántico principal del orbital, n.

2. El número cuántico l del orbital, que establece si éste es un órbital *s, p, d, f,* etc.

3. El valor m_l del orbital, que es equivalente al establecimiento del subíndice, como x, y o z para los orbitales *p*, o z^2, xy, yz, zx y x^2-y^2 para un orbital *d*.

4. El número cuántico de spin $\pm 1/2$ del mismo electrón.

Una regla fundamental que debe obedecerse en la colocación de dos o más electrones en los orbitales de un átomo es el principio de exclusión:

Dos electrones en un átomo no pueden tener una serie idéntica de números cuánticos.

El efecto más importante de este principio es que ningún orbital (especificado por n, l y m_l) puede contener nunca más de dos electrones y éstos deben tener spines diferentes. Cuando dos electrones ocupan el mismo orbital con spines opuestos, tienen también momentos magnéticos dirigidos en sentido contrario y, por lo tanto, no hay momento magnético neto en un orbital lleno.

Configuraciones electrónicas. Se denomina *configuración electrónica* de un átomo a la manera como los electrones ocupan los orbitales de dicho átomo. Para el átomo de hidrógeno se establece simplemente el orbital ocupado por su único electrón, por ejemplo, el $1s$ para el estado fundamental, y el $2s$, $3d$, $5f$, etc., para los diversos estados excitados. En los átomos polielectrónicos se utiliza la misma nomenclatura. La doble ocupación de un orbital se pone de manifiesto con un superíndice, 2. Por tanto, la configuración del estado fundamental del átomo de litio, con $Z = 3$, es $1s^2\ 2s$.

2-5
Estructuras de los átomos polielectrónicos

Ahora, puede considerarse la pregunta de cuál es la configuración electrónica que constituye el estado fundamental para el átomo de cada elemento. Esto se realiza sistemáticamente construyendo las configuraciones de número atómico en orden creciente. Al hacer esto, debe observarse el principio de exclusión (sólo dos electrones por orbital), asignando cada electrón adicional al orbital de menor energía que todavía no está lleno.

El estado fundamental para el hidrógeno es $1s$. En el helio, puede colocarse otro electrón en el mismo orbital, resultando $1s^2$. Con esto se llena el primer nivel principal ($n = 1$). El próximo elemento, litio, tiene el tercer electrón situado en el siguiente orbital de menor energía, $2s$, y la configuración es $1s^2\ 2s$.

Por primera vez entre las muchas en que esto ocurre, se presenta ahora el hecho importante de que orbitales del mismo número cuántico principal *no* tienen la misma energía en átomos polielectrónicos, aun cuando la tengan en el átomo de hidrógeno. A continuación, se examinará con mayor detalle la razón de que ocurra esto, en el caso de los orbitales $2s$ y $2p$. El motivo básico para la separación en grupos independientes de los diferentes tipos de orbitales con el mismo n (por ejemplo, $3s$ de $3p$ y $3d$) es siempre el mismo y una vez que se comprenda para cualquier caso particular, se entenderá también, en principio, para los casos restantes.

La *figura 2-8* muestra las funciones de distribución radial $4\pi^2\psi^2$, para los orbitales $1s$, $2s$ y $2p$. Puede apreciarse que los orbitales $2s$ y $2p$ *penetran* en el $1s$, es decir, una parte sustancial de la densidad electrónica de cualquiera de los electrones $2s$ o $2p$ se sitúa dentro de parte de la densidad electrónica de los electrones $1s$. Cuando se realizan cálculos más precisos se llega a la conclusión de que el orbital $2s$ penetra algo más que el $2p$. Por tanto, la densidad electrónica en el caso de un electrón $2s$ está un poco *menos* apantallada por la carga nuclear que si dicha densidad fuese la de un electrón $2p$. Por tanto, el orbital $2s$ es más estable que el $2p$ cuando el orbital 1s está ocupado. Para el helio y el litio las diferencias de energía son

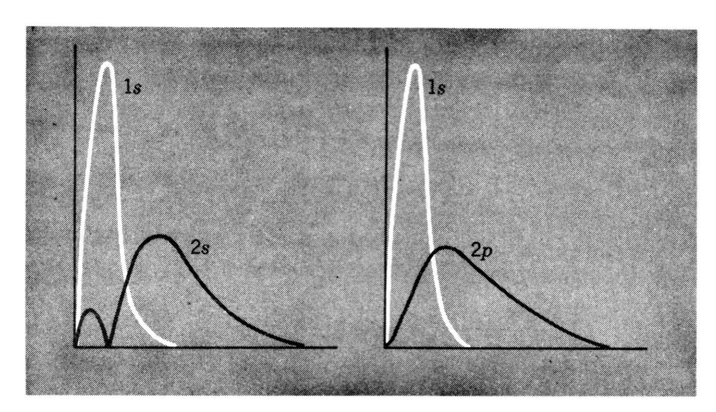


Figura 2-8 *Funciones de distribución de densidad radial para los orbitales del átomo de hidrógeno, que muestran cómo penetran los orbitales* $2s$ *y* $2p$ *en el orbital* $1s$.

Diferencias de energía

He $1s2s$ / $1s2p$	102 kJ mol^{-1}
Li $1s^2 2s$ / $1s^2 2p$	178 kJ mol^{-1}

A través de todos los elementos que siguen al litio permanece una diferencia aproximada de 200 kJ mol^{-1}. Esto se puede apreciar en la *figura 2-7.*

Después del litio, con $1s^2$ $2s$, debe añadirse en el berilio otro electrón, que se sitúa también en el orbital $2s$, resultando la configuración $1s^2$ $2s^2$. La serie siguiente de orbitales estables son los $2p$. Existen tres en total, siendo cada uno de ellos capaz de contener dos electrones, o seis electrones en total. Por tanto los orbitales $2p$ se van llenando sucesivamente a través de los seis elementos siguientes:

B	C	N
$1s^2 2s^2 2p$	$1s^2 2s^2 2p^2$	$1s^2 2s^2 2p^3$
O	F	Ne
$1s^2 2s^2 2p^4$	$1s^2 2s^2 2p^5$	$1s^2 2s^2 2p^6$

En el neón se acaba de completar el segundo nivel principal (n = 2).

El siguiente paso consiste en situar electrones en el tercer nivel principal, de modo que en los ocho elementos siguientes se llenan los orbitales $3s$ en primer lugar y luego los $3p$, hasta que se alcanza el próximo gas noble, el argón. Como ocurría con los orbitales $2s$ y $2p$, cuando están completos los niveles inferiores, los orbitales $3s$ y $3p$ tienen energías diferentes, siendo el $3s$ el más estable.

Después de que se han llenado los orbitales $3s$ y $3p$, los próximos electrones comienzan a entrar en el orbital $4s$. La razón por la que esto ocurre puede verse en la *figura 2-7.* Cuando se han añadido los primeros

18 electrones, las energías de los orbitales $4s$ y $4p$ han disminuido mucho debido a que penetran bastante en la parte interior del átomo. Por el contrario, los orbitales $3d$ penetran muy poco y han permanecido con una energía aproximadamente constante. El resultado es que cuando se ha llegado al argón, el orbital $4s$ ha llegado a ser más estable que el $3d$. Por consiguiente, el próximo electrón entra en el orbital $4s$. Esta situación continúa prevaleciendo y el siguiente electrón se sitúa también en el orbital $4s$. Por tanto, las configuraciones del K y Ca son

$$\text{K: [Ar]}4s$$
$$\text{Ca: [Ar]}4s^2$$

en las que el símbolo [*Ar*] significa la configuración completa del argon, $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^{6-}$.

Los orbitales $3d$ penetran en el orbital $4s$ y, por tanto, su energía disminuye bruscamente mientras se sitúan los electrones en el orbital $4s$ del K y Ca, de manera que los $3d$ llegan a ser tan estables como los orbitales $4s$ y más estables que los $4p$. En consecuencia, los próximos diez electrones se sitúan en los orbitales $3d$, en la serie de elementos Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn. A continuación se llenan los orbitales $4p$ de los elementos Ga, Ge, As, Se, Br, hasta el próximo gas noble, Kr.

Como muestra la *figura 2-7*, se repite a continuación un modelo análogo, añadiéndose los electrones a los orbitales $5s$, luego $4d$ y $5p$, hasta que se llega al gas noble Xe.

Después del Xe, los siguientes orbitales disponibles son los $6s$. Los orbitales $4f$ y $5d$ son sólo un poco penetrantes y por tanto están bien protegidos de la carga nuclear mediante los electrones de la configuración Xe, de modo que permanecen con una alta energía. Sin embargo, una vez añadidos los dos electrones $6s$, los orbitales $4f$ y $5d$ disminuyen bruscamente en energía llegando a ser los orbitales $4f$ más estables que los $5d$. Como resultado, las configuraciones de algunos de los elementos siguientes son $[\text{Xe}]4s^2\,5d$, $[\text{Xe}]4s^2\,4f^2$, $[\text{Xe}]4s^2\,4f^3$, etc., hasta que los orbitales $4f$ se llenan. A continuación, los siguientes electrones ocupan los orbitales $5d$ hasta que se llenan y finalmente lo hacen los $6p$. De este modo se llega hasta el átomo del gas noble más pesado, el Rn.

La secuencia de llenado orbital de los elementos siguientes al Rn es bastante compleja. Como antes, el siguiente orbital que se llena es de tipo s, el $7s$, pero después la energía de los orbitales $6d$ y $7f$ es tan similar que la edición de electrones está controlada por fuerzas interelectrónicas. Aquí no se tratará de la disposición exacta $7fn6d^m$, puesto que en cada caso dos o más configuraciones que se diferencien en n y m, difieren tan poco en energía que la disposición exacta en el átomo neutro casi no interviene en las propiedades químicas del elemento.

2-6
La tabla periódica

Hace más de un siglo que los químicos comenzaron a investigar una disposición tabular de los elementos que agrupase a todos aquellos con

propiedades químicas similares y que al mismo tiempo fuese una secuencia lógica. La secuencia fue generalmente la ordenación por pesos atómicos crecientes. Como es bien sabido, estos esfuerzos culminaron en el tipo de tabla periódica ideada por Mendeleev, en la que los elementos se dispusieron en hileras horizontales, escogiendo las longitudes de las filas de manera que los elementos análogos formaran asimismo columnas verticales.

Fue Moseley el que demostró que el criterio más indicado de secuencia no era el peso atómico sino el número atómico (aunque los dos sólo en raras ocasiones difieren en orden). Con este criterio pudo verse que las columnas verticales no solamente contenían elementos químicamente similares, sino también átomos electrónicamente análogos. En el capítulo 8 se analizarán los aspectos químicos prácticos de la tabla periódica. Aquí, puesto que ya se ha estudiado el modo como se construyen las configuraciones electrónicas de los átomos, resulta apropiado puntualizar que estas configuraciones conducen lógicamente a la misma ordenación periódica que dedujo Mendeleev a partir de observaciones estrictamente químicas.

Un punto conveniente de partida para construir la tabla periódica basándose en similaridades en la configuración electrónica, consiste en hacer que todos los átomos con configuración externa ns^2np^6 coincidan en la misma columna, que se sitúa en el extremo derecho, incluyendo también el He ($1s^2$). De este modo esta columna contiene los elementos denominados *gases nobles,* He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn.

Si ahora los elementos que siguen a cada gas noble y tienen un único electrón en el orbital *ns* siguiente a la configuración de gas noble, es decir, [ ]*ns*, se sitúan en una columna en el extremo izquierdo de la tabla, la forma de ésta queda básicamente establecida. Estos elementos, Li, Na, K, Rb, Cs, y Fr se denominan *metales alcalinos*. Cada uno de ellos va seguido inmediatamente por un elemento con una configuración [ ]ns^2, coincidiendo naturalmente estos últimos en una columna. Estos elementos, Be, Mg, Ca, Sr, Ba y Ra se denominan *metales alcalinotérreos.*

Si ahora se vuelve a la columna de los gases nobles y se comienza a construir de derecha a izquierda, es evidente que se formarán columnas de elementos cuyas configuraciones externas serán $ns^2np^5, ns^2np^4, \ldots, ns^2np$. Los elementos ns^2np^5, F, Cl, Br, I y At se denominan *halógenos* (que significa formadores de sales). Los de configuraciones ns^2np^4 son O, S, Se, y Te; el nombre de esta familia de elementos es el de *calcógenos*. Las otras tres columnas, esto es, las de los elementos ns^2np (B, Al, Ga, In y Tl), ns^2np^2 (C, Si, Ge, Sn y Pb) y ns^2np^3 no tienen nombres vulgares de grupo.

Hasta ahora se ha desarrollado una ordenación racional para casi la mitad de los elementos. A éstos, cuyos niveles externos constan únicamente de electrones *s* y *p*, se les denomina *elementos de los grupos principales*. A la mayoría de los restantes se les llama *elementos de transición* y ocupan la región central de la tabla en su forma usual (*figura 2-9*). La forma de la disposición bidimensional de los elementos de los grupos principales está sólo condicionada por sus estructuras electrónicas. La manera de agrupar y ordenar los elementos restantes se ha llevado a

cabo a veces de formas diferentes. No obstante, la ordenación que se muestra en la *figura 2-9* es muy lógica y la más común.

Entre el Ca (Z = 20) y el Ga (Z = 31) hay diez elementos que se encuentran en esta posición debido al llenado de los orbitales $3d$. Con la excepción de dos casos de menor importancia que estudiarán más tarde, todos ellos tienen configuraciones $[Ar]\ 4s^2 3d^x$, donde x varía de 1 a 10. Análogamente entre el Sr y el In existe otra serie cuyas configuraciones electrónicas son $[Kr]5s^2 4d$ a $[Kr]5s^2\ 4d^{10}$. Por último, existe una serie que comienza en el La, cuya configuración es $[Xe]6s^2 5d$ y finaliza en el Hg, $[Xe]6s^2 5d^{10}$, en la que, por ahora, se omiten 14 elementos desde el Ce al Lu que van llenando los orbitales $4f$. Efectuando esta última omisión, es posible disponer 30 elementos en una disposición rectangular, con columnas tales que en cada una de ellas la configuración es de la forma $[\quad]ns^2 (n-1)d^x$.

Con la excepción del grupo formado por el Zn, Cd y Hg, estos elementos se denominan de transición o a veces, *elementos del bloque d.* Su característica común es que el átomo neutro, o algún ion importante de dicho átomo, o ambos a la vez, tienen una serie incompleta de electrones d. Como se verá en detalle en la parte III, el nivel d incompleto da como resultado muchas propiedades físicas y químicas características. Algunos aspectos posteriores de nomenclatura son los siguientes: la serie de elementos con niveles $3d$ incompletos se denominan *primera* serie de *transición* y aquellas con niveles $4d$ y $5d$ parcialmente llenos se denominan *segunda* y *tercera* serie de transición, respectivamente.

Los elementos Zn, Cd y Hg tienen propiedades únicas. Mientras que se parecen a los alcalinotérreos en que carecen de estados de oxidación mayor de +2, se diferencian de ellos debido a que la configuración inmediatamente precedente a sus orbitales de valencia es un nivel nd^{10} bastante polarizable, en lugar de uno de gas noble más fuertemente unido. Su química se estudiará en un capítulo posterior a continuación de los restantes elementos de los grupos principales y precediendo a los elementos de transición.

Finalmente, los 14 elementos entre el La y el Hf, en los que se están llenando los orbitales $4f$, se sitúan al fondo de la tabla, evitando así que ésta se haga excesivamente amplia y difícil de manejar. Estos elementos se denominan *lantánidos* debido a su parecido químico con el lantano. Otra serie bastante análoga de elementos denominados *actínidos* poseen orbitales $5f$ parcialmente llenos. También se sitúan en el fondo, bajo los lantánidos correspondientes. Estas dos series se conocen a veces colectivamente como *elementos del bloque f.*

Las columnas de elementos químicamente análogos se denominan formalmente "grupos". Estos grupos se numeran de manera que correspondan con el número de electrones en el nivel de valencia, que a menudo también es el número de valencia –o uno de los números de valencia más comunes– de los elementos del grupo. Es necesario utilizar dos series de números de grupo, Ia, IIa, etc., y Ib, IIb, etc., tal como se muestra en la *figura 2-9* con objeto de manejar el número de grupos. Esta notación es algo arbitraria pero se utiliza con bastante amplitud.

Periodo	Grupo Ia	Grupo IIa	Grupo IIIa	Grupo IVa	Grupo Va	Grupo VIa	Grupo VIIa	Grupo VIII			Grupo Ib	Grupo IIb	Grupo IIIb	Grupo IVb	Grupo Vb	Grupo VIb	Grupo VIIb	Grupo O
1 Is	1 H																1 H	2 He
2 2*s*2*p*	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3 3*s*3*p*	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4 4*s*3*d* 4*p*	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5 5*s*4*d* 5*p*	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6 6*s* (4*f*) 5*d* 6*p*	55 Cs	56 Ba	57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7 7*s* (5*f*) 6*d*	87 Fr	88 Ra	89** Ac															

* Lantánidos series 4*f*	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
** Actínidos series 5*f*	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Figura 2-9 *La tabla periódica convencional en su "forma larga".*

2-7
Primera regla de Hund; variaciones de las entalpias de ionización con el número atómico

Hasta ahora, las configuraciones de los átomos que tienen niveles *p* o *d* parcialmente llenos han escrito simplemente como p^n o d^n. No obstante, es posible y con frecuencia importante, especificarlas con mayor detalle. Esto se muestra para las configuraciones p^n en la *figura 2-10.* En el modelo que aquí se presenta conviene resaltar dos hechos importantes.

1. Los electrones continúan situándose en orbitales diferentes mientras ello es posible.
2. Cada uno de dos o más electrones que ocupan orbitales diferentes tienen *spines paralelos,* es decir, la misma dirección de spin.

La primera de estas particularidades es una consecuencia simple de la carga del electrón. Puesto que los tres orbitales *p* son de igual energía pero están concentrados en regiones diferentes del espacio, los electrones pueden reducir al mínimo las fuerzas de repulsión que ejercen entre sí ocupando orbitales diferentes. La preferencia que tienen los electrones solitarios de los diferentes orbitales por las orientaciones paralelas de sus spines no puede explicarse de un modo sencillo, pero siempre se observa.

Los dos hechos que se acaban de analizar pueden resumirse en un postulado conocido como *primera regla de Hund:* Entre todas las configuraciones posibles con la misma energía orbital, la más estable es aquella que posee el mayor número de spines electrónicos desapareados. Esta regla implica inmediatamente la dispersión de los electrones, puesto que dos cualesquiera de ellos situados en el mismo orbital necesitan tener sus spines en direcciones opuestas de acuerdo con el principio de exclusión, situación que se describe como de *apareamiento de spines.*

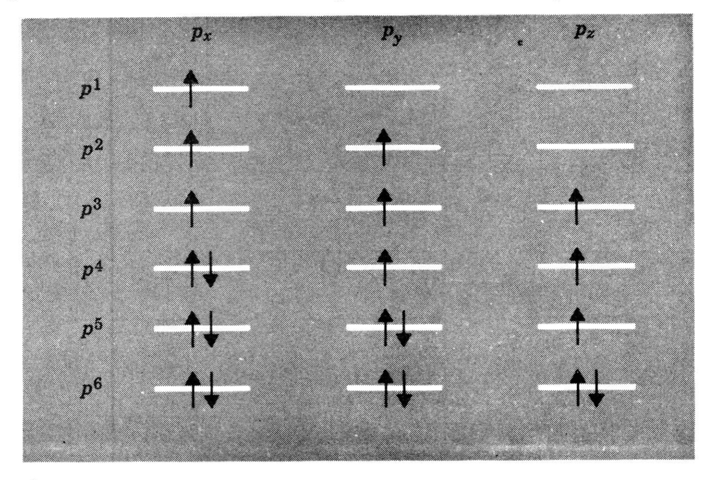


Figura 2-10 *Secuencia de llenado de una serie de orbitales* p *en los estados fundamentales los átomos. Las flechas representan electrones; las direcciones en que apuntan las flechas corresponden a las dos direcciones de spin.*

Cuando se aplica la regla de Hund a los átomos metálicos de transición, se obtienen las predicciones de que átomos con configuraciones $ns^2(n-1)d^x$ tendrán x spines desapareados para $x = 1 - 5$ y por tanto $10 - x$ spines desapareados para $x = 6 - 10$. Estas predicciones concuerdan completamente con la observación.

En la *figura 2-11* se presenta el modelo completo de la variación de las primeras entalpias de ionización de los elementos H a Rn. Existen tres tendencias principales que merecen comentario.

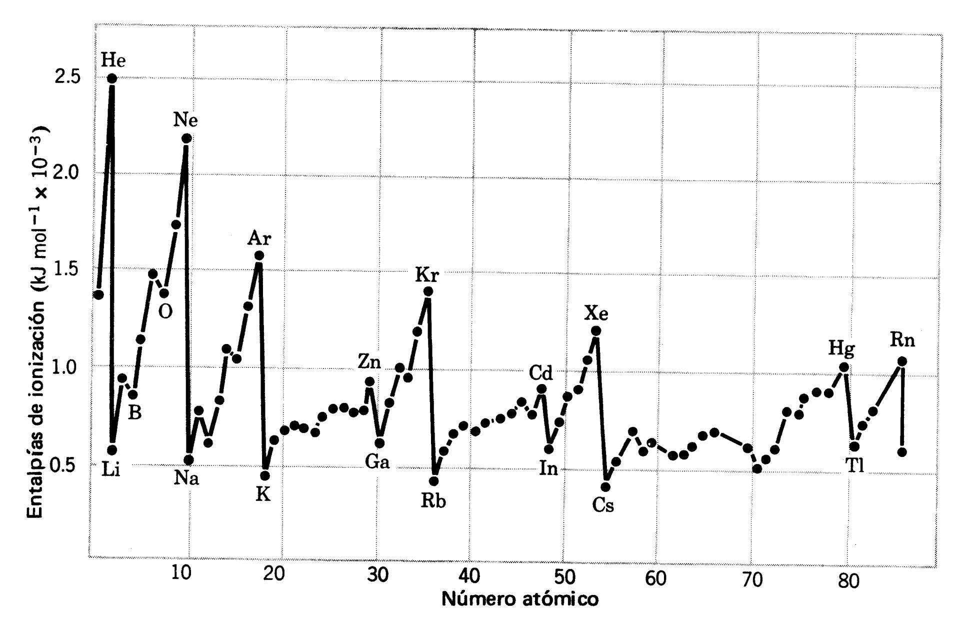


Figura 2-11 *Variación de las primeras entalpias de ionización con el número atómico.*

En primer lugar, los gases nobles ocupan los máximos de la gráfica, mientras que los metales alcalinos ocupan los mínimos. Esto se comprende fácilmente, puesto que las configuraciones de nivel completo de los gases nobles son muy estables y resisten la ruptura, ya para formar enlaces químicos o para ionizarse. Los átomos metálicos alcalinos poseen un electrón más exterior que la configuración de gas noble precedente y que está bien protegido de la atracción nuclear por todos los niveles internos; por lo tanto su separación es relativamente fácil.

En segundo lugar, desde cada metal alcalino hasta el gas noble más próximo existe un aumento general en las entalpias de ionización. Esto se debe a que los electrones que poseen el mismo número cuántico principal están aproximadamente a la misma distancia media del núcleo. Por lo tanto, un electrón es capaz de apantallar sólo parcialmente a otro de la fuerza atractiva del núcleo. De este modo, procediendo a través de una de estas series de elementos, la carga total nuclear aumenta en +1 en cada paso, pero el electrón añadido apantalla a los restantes únicamente de un modo parcial. En consecuencia, existe un aumento global en las entalpias de ionización a través de la serie $s, s^2, s^2p, s^2p^2 \ldots s^2p^6$.

En tercer lugar, el incremento que se acaba de estudiar no se produce gradualmente. Por el contrario, hay dos saltos bien definidos que tienen lugar en posiciones correspondientes en cada serie, es decir, desde Li hasta Ne, desde Na hasta Ar y, con algunas diferencias debidas a la intervención de los elementos de transición, en los periodos siguientes de la tabla. En cada caso, la entalpia de ionización disminuye desde la configuración s^2 a la s^2p y nuevamente desde la configuración s^2p^3 a la s^2p^4. La explicación se hace más evidente si se establecen los hechos de forma un poco distinta, utilizando los elementos del periodo Li-Ne como ejemplo. Las entalpias de ionización del B, C y N aumentan regularmente, pero todas ellas poseen valores inferiores a los que se extrapolarían desde el Li al Be. La causa reside en que los electrones *p* son menos penetrantes que los *s*. Por lo tanto, aquellos están más apantallados y se separarán más fácilmente que lo que se predeciría por extrapolación a partir del comportamiento de los electrones *s*. De manera similar, las entalpias de ionización del O, F y Ne aumentan regularmente, pero todas ellas son menores de lo que cabría esperar por extrapolación desde B, C y N. Esto se debe a que el nivel 2*p* está semilleno en el N y cada uno de los electrones adicionales 2*p* se situaría en un orbital que ya está ocupado por otro electrón. Aquellos resultan parcialmente repelidos por el electrón ya presente en el mismo orbital y, por lo tanto, están enlazados menos fuertemente.

Una observación adicional que es conveniente hacer ahora consiste en que los niveles llenos o semillenos poseen, en apariencia, una estabilidad realmente elevada, que conduce a ligeras "anomalías" en las configuraciones electrónicas de algunos elementos de transición. Esto puede mostrarse perfectamente mediante las configuraciones del estado fundamental de los átomos de la primera serie de transición que, omitiendo su estructura interna precedente de tipo [*Ar*], son

Sc	Ti	V	Cr	Mn
$4s^23d$	$4s^23d^2$	$4s^23d^3$	$4s3d^5$	$4s^23d^5$
Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$4s^23d^6$	$4s^23d^7$	$4s^23d^8$	$4s3d^{10}$	$4s^23d^{10}$

Las anomalías se presentan en el Cr y en el Cu, en los que parece que se "presta" un electrón 4*s* a niveles completos d^5 y d^{10} ocupados o semiocupados.

2-8
Propiedades magnéticas de átomos e iones

Cualquier átomo, ion o molécula que posee uno o varios electrones desapareados es *paramagnético*, lo que significa que aquellos, o cualquier material en el que se encuentren será atraído hacia el interior de un campo magnético. En los casos en que los átomos o iones paramagnéticos están muy próximos entre sí, interaccionan conjuntamente, observándose en

particular otras formas de magnetismo, ferromagnetismo y antiferromagnetismo más intensas y complicadas. Aquí no se estudiarán estas formas, ya que carecen de significado químico directo. Las sustancias que contienen electrones apareados (con ciertas excepciones que no necesitan relacionarse aquí) son *diamagnéticas*, lo que significa que son débilmente repelidas por un campo magnético. En consecuencia, la medida del paramagnetismo proporciona un medio poderoso para detectar la presencia y número de electrones desapareados en elementos químicos y en compuestos.

El gran interés de las medidas magnéticas proviene del hecho de que la magnitud de la *susceptibilidad magnética,* que es una medida de la fuerza ejercida por el campo sobre una unidad de masa de la muestra, está relacionada con el número de electrones desapareados presentes por unidad de peso –y en consecuencia, por mol.

Realmente, el paramagnetismo de una sustancia que contiene electrones desapareados recibe contribuciones del movimiento orbital de dichos electrones así como de sus spines. No obstante, existen casos importantes en los que la contribución de spín es tan predominante que los valores de susceptibilidad medidos pueden interpretarse en función del número de electrones desapareados presentes. Esta correlación se expresa mejor utilizando una magnitud llamada *momento magnético,* μ, que puede calcularse a partir de la medida de la susceptibilidad por mol, χ_M. Lo mejor es utilizar χ_M^{corr}, en la que se ha aplicado una corrección a la χ_M medida que permite apreciar el efecto diamagnético que está siempre presente y que puede calcularse a partir de medidas sobre sustancias similares en las que falta el átomo o ion que poseen los electrones desapareados.

Ley de Curie. Hace 70 años Pierre Curie demostró que en la mayoría de las sustancias paramagnéticas, la susceptibilidad magnética varía inversamente con la temperatura absoluta. En otras palabras, el producto $\chi_M^{corr} \times T$ es una constante llamada constante de Curie de la sustancia. A partir de la teoría de la polarización eléctrica y magnética puede demostrarse que, si la susceptibilidad paramagnética se debe a la presencia de átomos o iones paramagnéticos, individuales e independientes en el interior de la sustancia, cada uno de ellos posee un momento magnético dipolar, μ, se cumple la ecuación siguiente:

$$\mu = 2.84\sqrt{\chi_M^{corr} T} \qquad (2\text{-}8\text{-}1)$$

Se observa que esta expresión incorpora la ley de Curie.

A partir de la teoría cuántica para átomos (e iones) puede demostrarse también ahora que el momento magnético debido enteramente a los *n* electrones desapareados del átomo o ion viene dado por

$$\mu = 2\sqrt{S(S + 1)} \qquad (2\text{-}8\text{-}2)$$

donde S es igual a la suma de los spines de todos los electrones desapareados, es decir, $n \times \frac{1}{2}$. A partir de la ecuación 2-8-2 puede calcularse fácilmente que los momentos magnéticos para 1 a 5 electrones desapareados deben ser los que se presentan en la tabla 2-2. La unidad para los momentos magnétidos atómicos es el magnetón de Bohr, MB.

Tabla 2-2

Número de electrones desapareados	S	μ (BM)
1	$\frac{1}{2}$	1.73
2	1	2.83
3	$\frac{3}{2}$	3.87
4	2	4.90
5	$\frac{5}{2}$	5.92

Para indicar cómo se aplican estas ideas, consideremos el sulfato de cobre (II), $CuSO_4 . 5H_2O$. A partir de la susceptibilidad magnética se encuentra que el momento magnético es igual a 1,95 MB. Este valor es sólo un poco mayor que el calculado para un electrón desapareado, pudiendo atribuirse la discrepancia a la contribución realizada por el movimiento orbital del electrón. Por tanto, las propiedades magnéticas del $CuSO_4 . 5H_2O$ están de acuerdo con la presencia de un ion CU^{2+} que tendría una configuración $[Ar]3d^9$, con un electrón desapareado. A título de comparación, el $MnSO_4 . 4H_2O$ tiene un momento magnético de 5,86 MB, que es aproximadamente el número previsto para un ion Mn^{2+} con configuración electrónica $[Ar]3d^5$.

2-9
Electronegatividad

La electronegatividad es una medida empírica de la tendencia de un átomo para atraer electrones en una molécula. Esta magnitud variará, naturalmente, con el estado de oxidación del átomo y, debido a ciertas razones, los valores numéricos asignados no deben tomarse demasiado literalmente. Como noción semicuantitativa, este concepto es útil.

Debe recalcarse que la electronegatividad,* χ, no es la misma cosa que la entalpia de unión electrónica (sección 1-2e), ΔH_{EA}, aunque está relacionada con ella. Mulliken ha demostrado que los valores empíricos típicos de χ son proporcionales en términos generales a la medida de $-\Delta H_{EA} + \Delta H_{Ion}$. Es decir, la electronegatividad está determinada en parte por la tendencia del átomo a enlazar un electrón adicional y, en parte, por su tendencia a mantener sobre sí aquellos que ya tiene. No obstante, al usar la idea de Mulliken no se puede establecer una escala

* Chi, χ, se utiliza convencionalmente para la electronegatividad así como para la susceptibilidad magnética.

Tabla 2-3 *Electronegatividades de los elementos*

H 2.1																
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.1	O 3.5	F 4.1
Na 1.0	Mg 1.3											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.4	Cl 2.9
K 0.9	Ca 1.1	Sc 1.2	Ti 1.3	V 1.5	Cr 1.6	Mn 1.6	Fe 1.7	Co 1.7	Ni 1.8	Cu 1.8	Zn 1.7	Ga 1.8	Ge 2.0	As 2.2	Se 2.5	Br 2.8
Rb 0.9	Sr 1.0	Y 1.1	Zr 1.2	Nb 1.3	Mo 1.3	Tc 1.4	Ru 1.4	Rh 1.5	Pd 1.4	Ag 1.4	Cd 1.5	In 1.5	Sn 1.7	Sb 1.8	Te 2.0	I 2.2
Cs 0.9	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.2	Ta 1.4	W 1.4	Re 1.5	Os 1.5	Ir 1.6	Pt 1.5	Au 1.4	Hg 1.5	Tl 1.5	Pb 1.6	Bi 1.7	Po 1.8	At 2.0
Fr 0.9	Ra 0.9	Ac 1.0														

Lantánidos: 1.0–1.2
Actínidos: 1.0–1.2

completa de electronegatividades, por la única razón de que sólo se conocen valores de ΔH_{EA} para algunos átomos.

Se han sugerido muchos modos de calcular las electronegatividades. El primer método general fue propuesto por Pauling, que sugirió que si dos átomos A y B tienen la misma electronegatividad, la fuerza del enlace A-B sería igual a la media geométrica de las energías de enlace A-A y B-B, puesto que los electrones del enlace estarían igualmente compartidos en los enlaces puramente covalentes en los tres casos. No obstante, él mismo observó que en la mayoría de los enlaces A-B la energía supera dicha media geométrica porque, en general, dos átomos distintos tienen electronegatividades diferentes y existe una contribución iónica al enlace en adición a la covalente. Propuso que el "exceso" de energía de enlace A-B podría utilizarse como base semiempírica para determinar las diferencias de electronegatividad. Por ejemplo, la energía del enlace H-F es 566 kJ mol^{-1} mientras que las de los enlaces H-H y F-F son 436 kJ mol^{-1} y 158 kJ mol^{-1}, respectivamente. Su media geométrica es $158 \times 436)^{1/2} = 262$ kJ mol^{-1}. La diferencia, Δ, es 304 kJ mol^{-1}. Encontró entonces que para obtener una serie consistente de electronegatividades, de modo que $\chi_A - \chi_B = (\chi_C - \chi_B) - (\chi_C - \chi_A)$, etc., las diferencias de electronegatividades estarían sujetos a la ecuación:

$$\chi_A - \chi_B = 0.102\ \Delta^{1/2} \qquad (2\text{-}9\text{-}1)$$

Pauling, originalmente, asignó al más electronegativo de los átomos, flúor, el valor $\chi = 4.00$. A partir de los datos anteriores puede calcularse

$$\chi_H = 4.00 - 0.102(304)^{1/2} = 2.21$$

Un método para el cálculo de electronegatividades propuesto más recientemente, que produce una escala análoga aunque no idéntica, es la de Allred y Rochow. Posee la ventaja de que se aplica más fácilmente a un mayor número de elementos. La tabla 2-3 relaciona los valores de Allred Rochow. El razonamiento consiste en que un átomo atraerá un electrón a su capa de valencia de acuerdo con la ley de Coulomb:

$$\text{Fuerza} = \frac{(Z^*e)(e)}{r^2} \qquad (2\text{-}9\text{-}2)$$

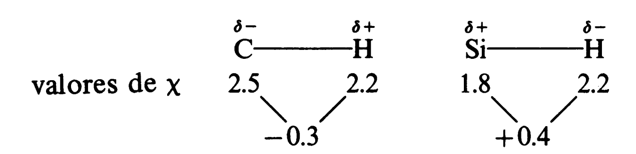
donde (Z^*e) es la carga nuclear efectiva experimentada por el electrón, e es la carga del electrón mismo y r es el radio medio del orbital, que puede tomarse igual al radio covalente del átomo (véase la sección 3-11). La magnitud de Z^* puede calcularse de acuerdo con un conjunto de reglas desarrolladas tiempo atrás por Slater para tener en cuenta la proporción en que un electrón resulta apantallado de la carga nuclear por todos los restantes electrones del átomo. Sobre esta base, se obtiene la ecuación (2-9-3)

$$\chi = 0.359\frac{Z^*}{r^2} + 0.744 \qquad (2\text{-}9\text{-}3)$$

en la que las constantes numéricas se escogen arbitrariamente para obtener el intervalo deseado. Esta ecuación produce los valores de la tabla 2-3.

La variación de los valores de χ con la posición en la tabla periódica resulta cualitativamente razonable. El átomo menos electronegativo es el metal alcalino más grande, Cs, y el más electronegativo es el halógeno más pequeño, F.

Una aplicación común de las electronegatividades es el cálculo de la dirección de la polaridad de los enlaces químicos. Por ejemplo, las polaridades de los enlaces C-H y Si-H deben ser opuestas, lo que puede explicar las distintas diferencias en sus propiedades químicas:



Cuestionario

A

1. Las líneas de emisión del átomo de hidrógeno se disponen en series relacionadas. ¿Cuál es la forma de las ecuaciones de estas series? ¿Por quién fue denominada una ecuación de este tipo?
2. ¿Cuáles fueron los dos audaces postulados que hizo Bohr que le permitieron deducir una ecuación para las energías del electrón en el átomo de hidrógeno?
3. Escribir y explicar el significado de la ecuación que relaciona la energía y la frecuencia de la radiación. ¿Cómo se llama la constante que hay en ella?
4. ¿Cuál es el significado del término radio de Bohr?
5. ¿Cuál es la ecuación de De Broglie para la onda asociada a una partícula en movimiento de masa m y velocidad v? ¿Qué efecto físico mostró primero directamente que el carácter ondulatorio del electrón existe realmente?
6. Establecer la relación entre la órbita de Bohr con $n = 1$ y el orbital de la mecánica de ondas para el átomo de hidrógeno.
7. Especificar el conjunto de números cuánticos que se emplea para describir un orbital y establecer los valores posibles de cada uno.
8. Establecer los números cuánticos de cada uno de los siguientes orbitales: $1s$, $2s$, $2p$, $4d$ y $4f$.
9. Dibujar los diagramas de cada uno de los siguientes orbitales: $1s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, $3d_{z^2}$, $3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{zx}$, y $3d_{x^2-y^2}$.
10. Establecer el principio de exclusión en la forma aplicable a la estructura atómica. Mostrar la manera en que se llega a la conclusión de que en una capa principal determinada pueden existir solamente dos electrones s, seis p, diez d y catorce f.
11. ¿Qué significa la palabra penetración y por qué es importante en la comprensión de las energías relativas de los electrones s, p, d y f que tienen el mismo número cuántico principal?

12. Definir cada uno de los término siguientes: metales alcalinos, metales alcalinotérreos, halógenos, gases nobles, elementos de los grupos principales, elementos del bloque *d*, elementos del bloque *f*, lantánidos y elementos de transición.
13. ¿Cuál es la primera regla de Hund? Mostrar el modo en que se utiliza para especificar con detalle las configuraciones electrônicas desde Li a Ne.
14. ¿Por qué la primera entalpia de ionización del átomo de oxígeno es menor que la del átomo de nitrógeno?
15. ¿Cómo está relacionado el momento magnético de una sustancia que contiene un ion con electrones desapareados (por ej., $CuSO_4 . 5H_2O$) con su susceptibilidad magnética a varias temperaturas, si la sustancia está sujeta a la ley de Curie?
16. ¿Cómo está relacionado el momento magnético, μ, con el número de electrones desapareados si el magnetismo se debe únicamente a los spines electrónicos? Calcular μ para un ion con tres electrones desapareados.
17. R. S. Muliken demostró que la electronegatividad está relacionada con ΔH_{EA} y ΔH_{ION}. ¿Cuál es la relación que dió?

B

1. Los niveles de energía del ión He^+ vendrán dados por una ecuación similar a la 2-1-1, con $Z = 2$ en vez de 1. Calcular las frecuencias, en cm^{-1}, para las líneas primera y última en cada una de las tres series correspondientes a las analizadas para el átomo de hidrógeno.
2. La primera entalpia de ionización del Li es 520 kJ mol^{-1}. Calcular, a partir de este dato, la carga efectiva experimentada por el electrón 2*s* del Li. ¡Por qué ésta es menor que la carga nuclear real de +3?
3. Un conjunto consistente de unidades que puede utilizarse en la ecuación de De Broglie (2-2-1) es: γ en cm, m en g, ν en cm seg^{-1} (≡ erg seg^{-1}). ¿Cuál es la longitud de onda en centímetros y en angstroms de: (a) un electrón que se mueve a 10^6 cm seg^{-1} (velocidad que puede apreciarse en un microscopio electrónico)? (b) Un neutrón "térmico" en un reactor atómico (puede calcularse ν estableciendo que la energía cinética, $\frac{1}{2}mv^2$, es igual a kT a 300 K)? (c) Una pelota de béisbol o cricket lanzada por un buen bateador que camina a 10^3 cm seg^{-1}?
4. Escribir las configuraciones electrónicas más estables de los átomos con los siguientes números atómicos: 7, 20, 26, 32, 37, 41, 85 y 96. ¿Cuántos electrones desapareados tendrá cada uno? ¿Cuál será su momento magnético en magnetones Bohr? ¿Cuál será el ion estable más altamente cargado que se formaría probablemente en cada caso bajo circunstancias químicas normales?
5. Comprobar la proposición de Mulliken de que los valores de χ son proporcionales a $-\Delta H_{EA} + \Delta H_{diss}$ empleando los datos para los átomos de halógeno. ¿Cuál es la desviación media de los valores de χ a partir de la mejor línea recta? Los valores de ΔH_{EA} se dan en la página 9. Las entalpias de la primera ionización en kJ mol^{-1} son 1681 (F), 1251 (Cl), 1140 (Br) y 1008 (I).
6. Como se ha visto en la leyenda de la *figura 2-1*, existen dos series de líneas más en el espectro de emisión del átomo de hidrógeno que se presentan más allá, dentro del infrarrojo. Calcular las posiciones de la primera línea y el límite para cada una de ellas.

Capítulo 2
Guía de estudio

Objetivos. Este capítulo abarca aquellos principios y hechos fundamentales de la estructura atómica así como una introducción a la tabla periódica, que son indispensables en los estudios posteriores del enlace y química inorgánica general.

Lecturas complementarias

Adamson, W. W., "Domain Representation of Orbitals", *J. Chem. Ed., 42,* 141 (1965).

Berry, R. S., Advisory Council on College Chemistry Resource Paper on "Atomic Orbitals", J. Chem. Ed., *43,* 283 (1966).

Cohen, I. y Bustard, T., "Atomic Orbitals: Limitations and Variations", *J. Chem. Ed.,* 43, 187 (1966).

Enciclopedia Británica 1968, Vol. 17; la página 616 contiene una buena explicación del desarrollo de la ley y tabla periódica.

Greenwood, N. N., *Principles of Atomic Orbitals,* Monograph for Teachers Series No. 8, The Royal Institute of Chemistry, Londres, 1968.

Guillemin, V., *The Story of Quantum Mechanics,* Charles Schribner's Sons, Nueva York, 1968.

Hochstrasser, R. M., *Behavior of Electrons in Atoms,* Benjamín, Menlo Park, Calif., 1964.

Johnson, R. C. y Rettew, R. R., "Shapes of Atoms", *J. Chem. Ed., 42,* 145 (1965).

Karplus, M. y Porter, R. N., *Atoms and Molecules: An Introduction for Students of Physical Chemistry,* Benjamín, Menlo Park, Calif., 1970

Lagowski, J. J., *The Structure of Atoms,* Houghton-Mifflin, Boston, 1964.

Ogryzlo, E. A. y Porter, G. B., "Contour Surfaces for Atomic and Molecular Orbitals", *J. Chem. Ed., 40,* 256 (1963).

Pelmutter-Hayman, B., "The Graphical Representation of Hydrogen-Like Functions", *J. Chem. Ed., 46,* 428 (1969).

Powell, R. E., "The Five Equivalent *d* Orbitals", *J. Chem. Ed., 45,* 1 (1968).

Price, W. C., Chissick, S. S. y Ravensdale, T., eds., *Wave Mechanics, The First 50 Years,* Butterworths, 1973.

Pritchard, H. O. y Skinner, H. A., Electronegativity Scales", *Chem. Rev., 55,* 745 (1955).

3

enlace químico

3-1 Introducción

Para sistematizar la materia se considerarán tres tipos principales de enlace:

1. Enlace covalente entre pares de átomos (enlaces de dos centros).
2. Enlace covalente deslocalizado (multicéntrico).
3. Enlace iónico.

Los dos tipos primeros se analizan en este capítulo, mientras que el enlace iónico y temas relacionados se consideran en el capítulo 4. Además, algunas formas especiales de enlace se discuten en otra parte, como el enlace metálico (sección 8-6), enlace de hidrógeno (sección 9-3) y teoría del campo de ligandos (capítulo 23).

Seguramente no existe un enlace que sea literal y completamente *iónico,* pero para propósitos prácticos, un gran número de compuestos pueden tratarse con una aproximación razonable como si las fuerzas atractivas fueran solamente las atracciones electrostáticas entre iones de carga opuesta. El tratamiento de estas sustancias, como por ejemplo, NaCl, MgO, $NiBr_2$ y similares se lleva a cabo de forma diferente a la que se utiliza para el enlace covalente, en el que la compartición electrónica entre átomos se considera como factor dominante. Por lo tanto, es apropiado estudiar estas dos materias en forma separada.

3-2 Traslapamiento de orbitales

La naturaleza detallada de los enlaces químicos es una materia compleja. Con fines eminentemente prácticos, los químicos deben emplear descripciones de los enlaces simplificadas pero útiles. Una de las ideas más simples pero esencialmente correctas y ampliamente aplicable en esas descripciones es la de que un enlace químico puede existir cuando se produce un traslape de los orbitales externos de átomos diferentes, de manera que la

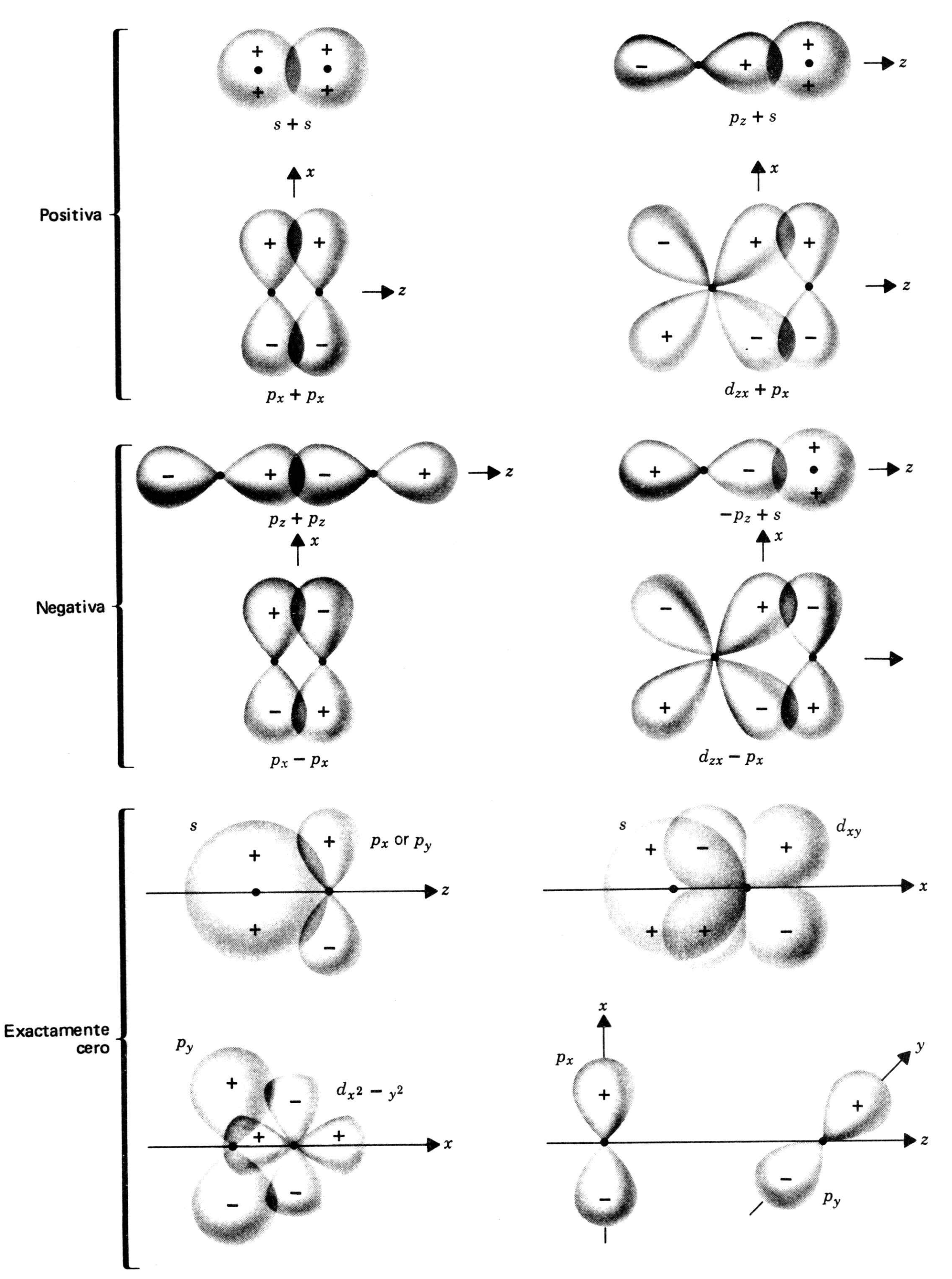


Figura 3-1 *Algunos tipos comunes de traslapamiento de orbitales con magnitudes positivas, negativas y exactamente cero.*

densidad electrónica se concentra entre las cortezas atómicas. Como guía cualitativa básica para conocer si se produce o no el enlace, resulta de utilidad indiscutible *el criterio de traslapamiento positiva neta de los orbitales atómicos.* En consecuencia, la primera consideración consistirá en el examen de estos traslapes.

Si dos átomos se aproximan entre sí lo bastante como para que un orbital de cada átomo posea una gran amplitud en la región de espacio común entre ambos átomos, se dice que los orbitales se traslapan. La magnitud de este traslape puede ser positiva, negativa o nula, de acuerdo con las propiedades de los orbitales relacionados. En la *figura 3-1* se muestran estos tres casos.

El traslapamiento tiene signo positivo cuando las regiones de los dos orbitales que se superponen tienen el mismo signo, ambos + o ambos –. El traslape tiene signo negativo cuando las regiones de los dos orbitales que se superponen tienen signos opuestos. El traslape resulta exactamente cero cuando existen regiones traslapamiento completamente iguales con signos opuestos.

La razón física para la validez del criterio de traslapamiento es evidente. En una región donde dos orbitales, ϕ_1 y ϕ_2, tienen traslape positivo, la densidad electrónica es mayor que la simple suma de las densidades electrónicas de los dos orbitales por separado. Esto es, $(\phi_1 + \phi_2)^2$ es mayor que $\phi_1{}^2 + \phi_2{}^2$, en $2\phi_1\phi_2$. Una mayor densidad electrónica se distribuye entre los dos átomos. La atracción de ambos núcleos para estos electrones es mayor que la repulsión mutua de los núcleos, resultando por consiguiente una fuerza de atracción neta o de interacción enlazante.

En la *figura 3-2* se muestra esto para el ion $H_2{}^+$. Las líneas ligeras continuas (1) muestran la distribución electrónica en los orbitales 1*s* de cada átomo,. $\phi_A{}^2$ y $\phi_B{}^2$. La línea ligera discontinua (2) muestra la simple suma de éstas, $\phi_A{}^2 + \phi_B{}^2$. Si estos dos orbitales se sitúan próximos con el mismo signo, resulta un traslape positivo y la densidad electrónica se determinará por $(\phi_A + \phi_B)^2$. Este hecho se representa por la línea (3) situada por encima de la (2) en la región internuclear. En otras palabras, el electrón se concentra entre los núcleos, donde es atraído simultáneamente por ambos, resultando así el ion $H_2{}^+$ más estable que $H^+ + H$ o que $H + H^+$.

Es evidente que en el caso de traslape negativo, la densidad electrónica compartida se reduce en $2\phi_1\phi_2$ y la repulsión internuclear aumenta. Esto produce una repulsión neta o interacción *antienlazante* entre los átomos. En la *figura 3-2* se ilustra también este hecho para $H_2{}^+$. La distribución de la densidad electrónica dada por $(\phi_A - \phi_B)^2$ está representada por la línea curva gruesa (4). La densidad electrónica ahora mucho menor entre los núcleos, alcanzando realmente el valor cero en el punto medio y los núcleos se repelen fuertemente entre sí.

Cuando la solapación neta es nula, no existe aumento ni disminución de la densidad electrónica compartida y, por consiguiente, tampoco habrá interacción de repulsión o atracción. Esta situación se describe como interacción de *no enlace.*

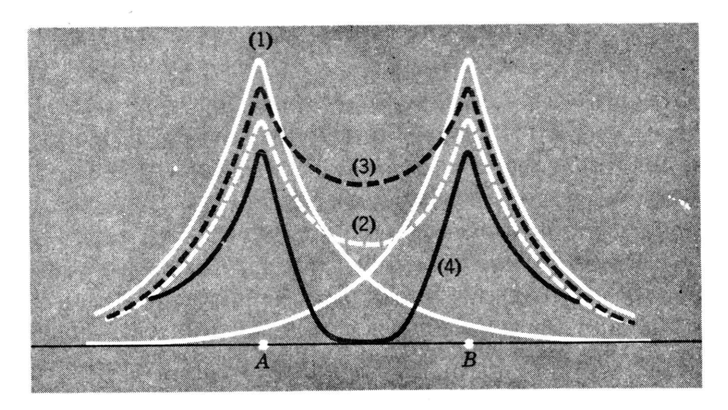


Figura 3-2 *Distribuciones de densidad eletrónica para el ion* $H_2\rangle$, *con* H_A *en el punto* A *y* H_B *en el punto* B. *1) Representaciones separadas de* $\phi_A{}^2$ *y* $\phi_B{}^2$ *para cada orbital. 2) Suma* $(\phi_A{}^2 + \phi_B{}^2$ *X* $\$_B{}^2)/2$. *3) Función enlazante* $(\phi_A + \phi_B)^2/\sqrt{2}$. *4) Función antienlazante* $(\phi_A - \phi_B)^2/\sqrt{2}$.

3-3
Razón por la que la molécula H_2 es estable mientras que la He_2 no lo es

Una vez que se conoce el signo y la magnitud del traslape entre un par de orbitales determinado, el resultado puede expresarse, en términos de la energía de interacción, en un diagrama denominado diagrama de niveles de energía. Esto se explica mejor mediante un ejemplo, el de la molécula de hidrógeno, H_2. Cada átomo posee solamente un orbital, concretamente su orbital 1*s*, que es lo bastante estable como para ser utilizado en el enlace. Por lo tanto, se examinarán los modos posibles de traslape de los dos orbitales 1*s*, ϕ_1 y ϕ_2, cuando dos átomos de hidrógeno se aproximan entre sí.

En la *figura 3-3* se muestran las dos únicas posibilidades existentes. Si los dos orbitales 1*s* se combinan con traslape positivo, resulta una interacción enlazante. La combinación que da como resultado un traslape positivo, $\phi_1 + \phi_2$, se considera en sí misma como un orbital, denominado *orbital molecular* (OM) y representado por Ψ_b. El subíndice *b* indica el carácter *enlazante* del orbital. Análogamente, la combinación que da como resultado un traslape negativo, $\phi_1 - \phi_2$, también constituye un orbital molecular, Ψ_a, en el que el subíndice *a* refleja su caractér antienlazante.

Supongamos ahora que dos átomos de hidrógeno se aproximan entre sí de manera que se forme el orbital molecular, OM, Ψ_b. Un orbital molecular, como uno atómico, está sujero al principio de exclusión, lo que significa que puede estar ocupado por un número máximo de dos electrones, y únicamente si dichos electrones tienen sus spines opuestos. Los dos electrones presentes, uno por cada átomo de hidrógeno, aparearán sus spines y ocuparán Ψ_b formándose un enlace. La energía del sistema disminuirá, cuando decrezca *r*, la distancia internuclear, siguiendo la curva *b* de la *figura 3-4*. A un determinado valor de la distancia internuclear, r_e,

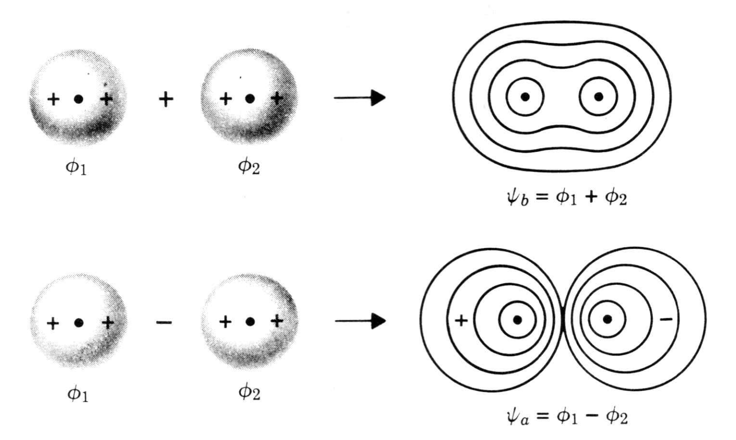


Figura 3-3 *Los orbitales* 1*s de dos átomos de hidrógeno o de helio,* ϕ_1 *y* ϕ_2*, pueden combinarse para formar un* OM *enlazante,* Ψ_b*, o un* OM *antienlazante* Ψ_a*.*

la energía alcanza un mínimo, y luego comienza a aumentar nuevamente de un modo brusco. En el mínimo, la fuerza de atracción debida a la compartición de electrones es exactamente igual a las fuerzas debidas a repulsiones entre partículas de la misma carga. A distancias más cortas, las fuerzas de repulsión aumentan muy rápido. Este gran incremento de las fuerzas de repulsión a distancias cortas es la causa de que la molécula H_2 (y todas las restantes moléculas) tengan una energía mínima a una distancia internuclear determinada, evitándose así que los átomos entren en colisión. Esta energía mínima con respecto a la de los átomos completamente separados ($r = \infty$) se conoce como energía de enlace y se indica como E_b en la *figura 3-4*.

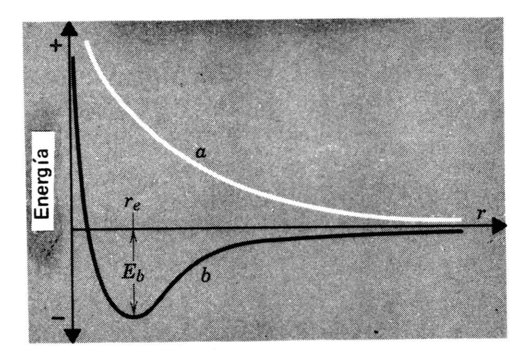


Figura 3-4 *Diagrama que muestra la variación de la energía con r cuando se aproximan dos átomos de hidrógeno y forman (a) un* DM

Si los dos átomos de hidrógeno se aproximan ahora entre sí de modo que se forme el orbital antienlazante, Ψ_a, con ambos electrones ocupando dicho orbital, la energía del sistema variará como indica la curva *a.* La energía aumentará continuamente puesto que para cualquier valor de *r* la interacción es repulsiva.

Puede considerarse ahora la formación posible de una molécula He_2, utilizando las mismas consideraciones básicas representadas en las *figuras 3-3* y *3-4* para la molécula H_2. Una vez más, los orbitales 1*s* son los únicos bastante estables para ser potencialmente útiles en el enlace. El átomo He difiere del de H en que tiene dos electrones, lo que resulta crucial, puesto que en la molécula He hay entonces cuatro electrones. Esto significa que Ψ_b y Ψ_a deben estar ocupados cada uno por un par de electrones. Por lo tanto, cualquier estabilización que resulte de la ocupación de Ψ_b, se anula (en realidad, se compensa) por el efecto antienlazante de los electrones en Ψ_a. El resultado es que no tiene lugar ningún enlace neto y que los átomos He son más estables separados que juntos.

3-4
Teoría general de OM de moléculas diatómicas homonucleares

Cuando la explicación precedente de las razones por las que el H_2 es una molécula estable y no lo es la de He_2 se acopla con los resultados previos relativos a los traslapes de orbitales, se obtienen todos los hechos esenciales que se necesitan para discutir el enlace en todas las moléculas diatómicas homonucleares. Se considerarán explícitamente las moléculas que pueden formarse por los elementos del primer periodo corto, es decir, Li_2, Be_2,. . ., F_2, Ne_2.

Sin embargo, antes de realizar esto presentaremos un tipo diferente de diagrama de energía a partir del de la *figura 3-4*, más conveniente para moléculas con muchos orbitales moleculares. En lugar de tratar de representar la energía en función de la distancia internuclear, se seleccionará una distancia particular, llamada r_e (o el valor estimado para aquella). Las energías de los orbitales moleculares a esta distancia aparecen entonces en el centro del diagrama, y las energías de los orbitales atómicos para los átomos independientes se muestran a cada lado del diagrama. La presencia de electrones en los orbitales puede representarse entonces mediante puntos (o a veces flechas). Para H_2 y He_2 los diagramas apropiados se muestran en la *figura 3-5*.

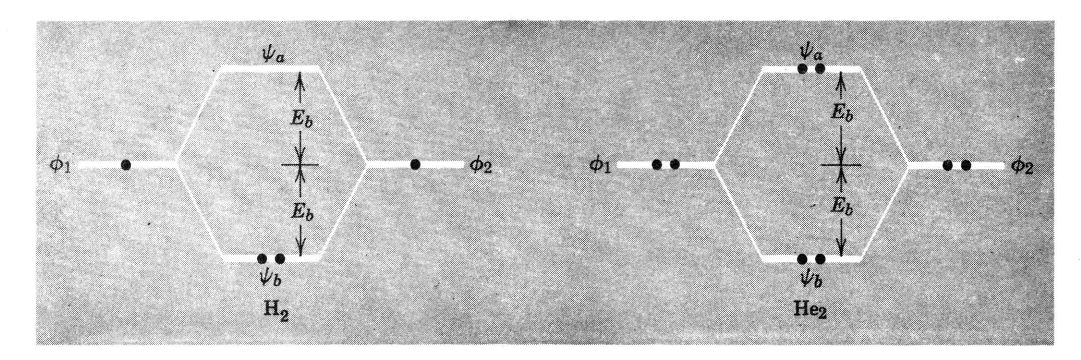


Figura 3-5 *Diagramas de energía de los orbitales moleculares para las moléculas* H_2 *y* He_2. *Los orbitales marcados con* ϕ_1 *y* ϕ_2 *son los atómicos* 1*s* *de los dos átomos* H *o dos* He.

Pueden utilizarse diagramas similares cuando los dos orbitales atómicos no son de energía idéntica, en cuyo caso, su aspecto será el que aparece en la *figura 3-6.* En este caso deben señalarse dos hechos importantes. 1) Mientras más difieran en energía dos orbitales atómicos, será menor su interacción y resultarán más pequeñas las energías potenciales de enlace. 2) Mientras que los OM, Ψ_a y Ψ_b de la *figura 3-5* contienen contribuciones iguales desde ϕ_1 y ϕ_2, esto no se cumple cuando ϕ_1 y ϕ_2 se diferencian en energía. En este caso, Ψ_b tiene mayor carácter de ϕ_2 que de ϕ_1 mientras por el contrario, Ψ_a tiene carácter preponderante de ϕ_1. Cuando ϕ_1 y ϕ_2 difieren mucho en energía, la interacción llega a ser tan pequeña que Ψ_a es casi idéntico en forma y energía a ϕ_1 y Ψ_b a ϕ_2, como se muestra en la *figura 3-6b.*

Se pueden emplear diagramas de este tipo para mostrar la formación de orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes a partir de dos orbitales atómicos cualesquiera, o desde dos series completas de orbitales atómicos. Aquí se tratarán las interacciones de la serie completa de orbitales $2s2p_x2p_y2p_z$ de un átomo con la serie equivalente de otro.

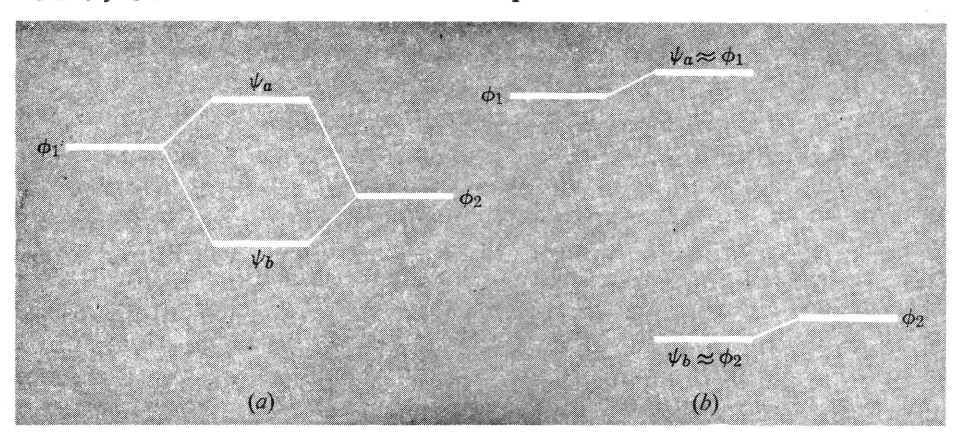


Figura 3-6 *Diagramas para casos en que los dos orbitales atómicos difieren inicialmente en energía. En el caso de la derecha la diferencia es tan grande que los* OM *difieren sólo ligeramente en energía o composición con respecto a los atómicos iniciales.*

Si se define como eje internuclear el eje *z,* se pone de manifiesto en primer lugar que, de acuerdo con la clase de consideraciones que se discutieron en la sección 3-2, solamente ciertos traslapes pueden ser distintas de cero. Tales son.

$2s$	con	$2s'$
$2s$	con	$2p_z'$
$2p_z$	con	$2s'$
$2p_z$	con	$2p_z'$
$2p_x$	con	$2p_x'$
$2p_y$	con	$2p_y'$

Todas las 10 restantes (por ej., $2s$ con $2p'_x$, $2p_x$ con $2p'_y$, etc.) son rigurosamente cero y no necesitan considerarse después.

La figura 3-7 muestra los traslapes que se acaban de mencionar con más detalle e indica el modo como se simbolizan los OM resultantes. Los primeros cuatro tipos de traslape, ya sea positiva (para dar un OM enlazante) o negativa (para dar uno antienlazante) dan lugar a OM que se designan con *x*. Los traslapamientos $p_x - p_x$ y $p_y - p_y$ dan lugar a orbitales que se designan con π. Las dos últimas, $s \pm p_z'$ también dan lugar a orbitales moleculares σ. A continuación se explican las causas para esta denominación.

Denominación σ, π, δ. Si consideramos un OM entre dos átomos a lo largo de la dirección del enlace, esto es, en dirección final, deben considerarse las siguientes posibilidades, como se muestra en la *figura 3-8.*

a) Se observará una función de onda que posee el mismo signo, + o –, en todo el entorno. En otras palabras, puede trazarse un círculo alrededor del eje de enlace sin que tenga lugar cambio alguno de signo en todo el círculo. Un OM de esta clase se denomina σ (sigma). Tal OM puede formarse solamente por traslape (ya sea + o –) de dos orbitales atómicos que también tienen la misma propiedad con respecto al eje en cuestión. Por lo tanto, estos orbitales atómicos también pueden designarse como σ. Los únicos orbitales de las series que utilizamos que poseen esta propiedad son los *s* y p_z. Se emplea el símbolo σ porque σ es la letra *s* del alfabeto griego, y un OM σ es análogo a un orbital atómico *s*, aunque no necesite formarse a partir de orbitales atómicos *s*.

b) Puede verse una función de onda que está dividida en dos regiones de signo opuesto. Existe entonces un *plano nodal* con respecto al OM completo, Precisamente en este plano la función de onda tiene una amplitud igual a cero en toda la longitud del enlace. El símbolo π, la letra griega *p*, se utiliza porque este tipo de OM es análogo a un orbital atómico *p*. Como muestra la *figura 3-7,* puede formarse por traslape de dos orbitales *p* convenientemente orientados. En el caso simple de una molécula diatómica o cualquier otra molécula lineal, los orbitales π aparecen siempre por parejas ya que existen siempre dos orbitales *p* similares, p_x y p_y de cada átomo. Puesto que ambos son equivalentes entre sí, se formarán dos OM π enlazantes equivalentes y dos OM π entienlazantes, asimismo equivalentes.

c) Aunque no se encontrará esta posibilidad hasta mucho más adelante cuando se analicen ciertos compuestos de metales de transición, existen OM que tienen dos planos nodales. Se les denomina δ (letra griega *d*) El OM δ no puede formarse con orbitales atómicos *s* y *p* pero el traslape de orbitales atómicos *d* adecuados, por ejemplo, dos orbitales d_{xy} o dos $d_{x^2-y^2}$ formarán un OM δ.

La molécula F_2. Se pueden considerar ahora los diagramas de niveles de energía para las moléculas diatómicas. Lo más fácil es considerar primero la molécula F_2 en lugar de la Li_2, como podría parecer a primera vista. Cada átomo de flúor tiene una configuración $1s^2 2s^2 2p^5$. Los electrones 1*s* están tan próximos al núcleo y tienen energía tan baja que no afectan mucho el enlace; ésto casi siempre es cierto para los electrones denominados de capa interna. Por lo tanto, únicamente se considerarán los orbitales 2*s* y 2*p* y sus electrones.

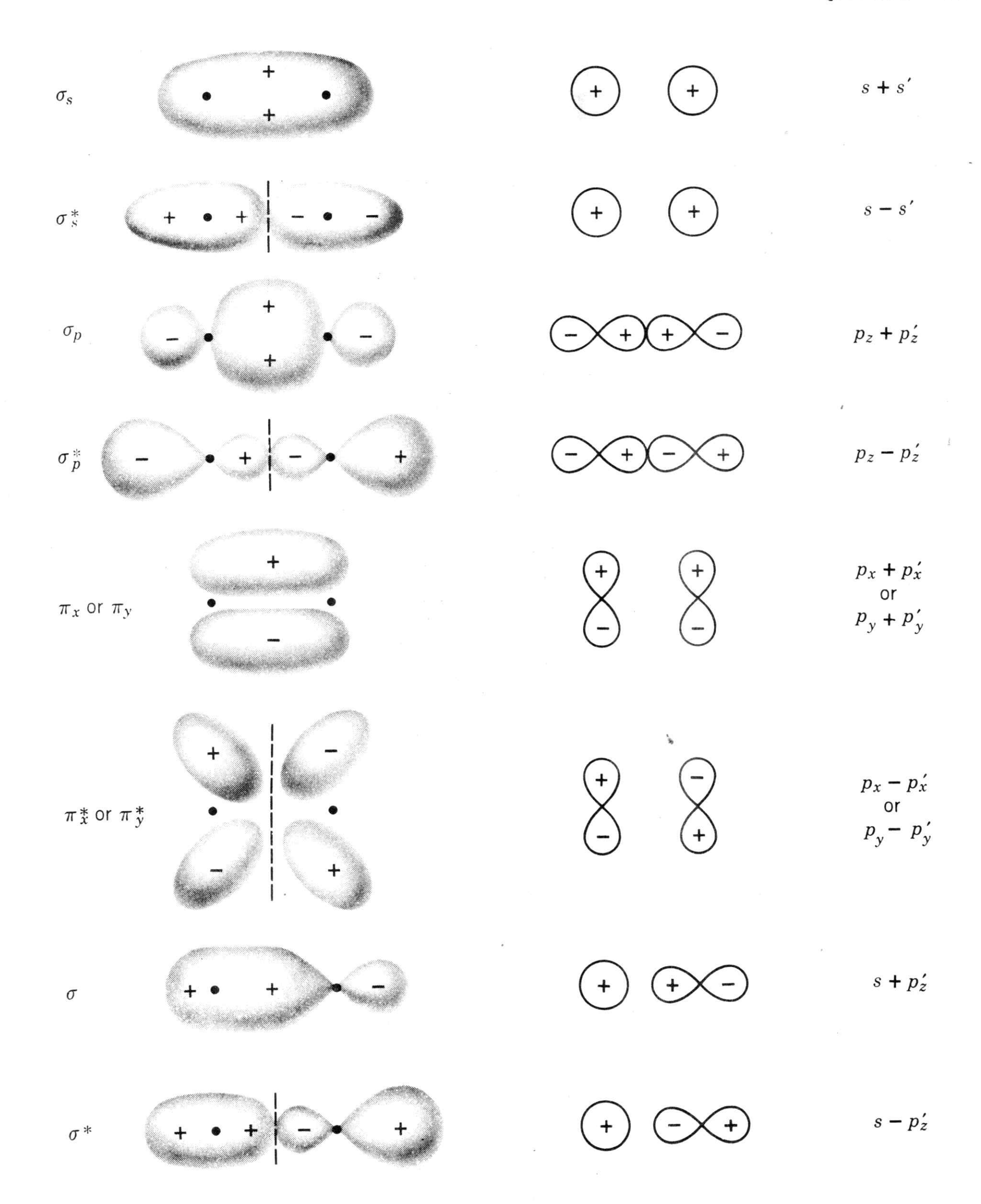


Figura 3-7 *Diagramas que muestran cada uno de los tipos de traslapamiento que pueden ser importantes en una molécula diatómica homonuclear. Nótese que la dirección positiva del eje z de cada átomo está dirigida hacia el otro núcleo. Los signos más y menos son los de la función de onda y las imágenes ofrecen solamente una idea cualitativa de la forma del orbital. Las líneas discontinuas indican planos nodales perpendiculares al eje internuclear. La notación σ y π se explica en el texto. El asterisco (*) indica un orbital antienlazante.*

Para el átomo de flúor, la diferencia de energía entre los orbitales $2s$ y $2p$ es lo suficientemente grande como para que la interacción del orbital $2s$ de un átomo con el orbital $2p_z$ del otro sea muy ligera, como se indica en la *figura 3-6,* y puede ignorarse en este tratamiento aproximado.

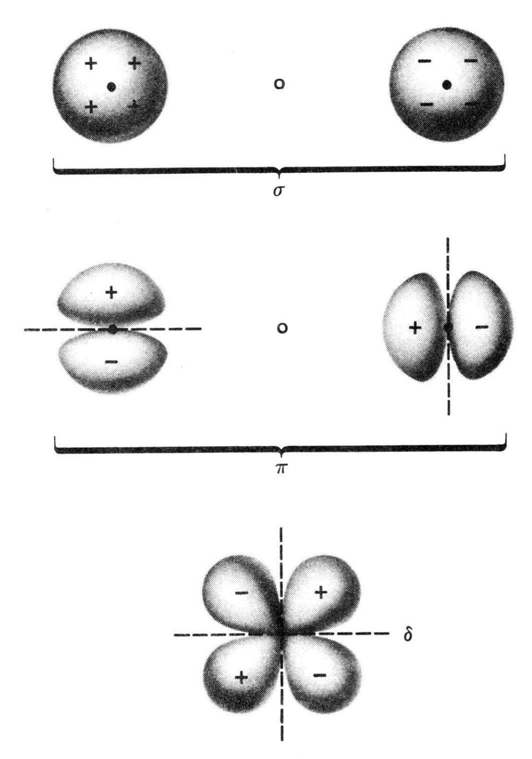


Figura 3-8 *Algunos orbitales vistos a lo largo del eje internuclear, que muestran cómo se definen σ' π y δ.*

De este modo sólo es necesario considerar las interacciones $2s - 2s$, $2p_x - 2p_x$, $2p_y - 2p_y$ y $2p_z - 2p_z$, obteniéndose el diagrama de la *figura 3-9.*

En la *Fig. 3-9* las parejas de orbitales π y π^*, formados por traslape de los orbitales p_x y p_y tienen energías idénticas puesto que difieren solamente en su orientación alrededor del eje internuclear. El orbital σ de menor energía, σ_1, es simplemente un orbital σ_s, en el sentido de la *figura 3-7.* Análogamente, σ_2 es σ_s^*, σ_3 es σ_p, etc. Hay ahora un total de 7 + 7 = 14 electrones para ocupar estos OM de la molécula F_2. Situando dos electrones en cada uno, comenzando por el de más baja energía, se obtiene la ocupación que se muestra en la *figura 3-9.*

Orden de enlace. Puede verse en la *figura 3-9* que mientras dos electrones han descendido desde el nivel de energía de los orbitales $2s$ al del σ_1, otros dos se han elevado en la misma cantidad aproximada de energía al σ_2. Estos dos cambios se compensan efectivamente entre sí. Análogamente, los electrones en los orbitales π_1 y π_2 tienen efectos enlazantes y antienlazantes que se anulan entre sí. Por lo tanto, solamente el par electrónico de σ_3 produce un efecto neto enlazante, concluyéndose que la molécula F_2 tiene un enlace simple.

Así se ha indicado el modo en que se define en general el orden de enlace en la teoría de orbitales moleculares. Si se toma el número de pares electrónicos de los OM enlazantes (n_b) y se resta el número de pares en los OM antienlazantes (n_a) se tiene el orden de enlace, concretamente $n_b - n_a$.

La molécula Li_2. El diagrama para la molécula Li_2 es un poco diferente debido a que la separación $2s - 2p$ en el átomo de Li es más pequeña y las interacciones $2s - 2p'_z$ y $2p_z - s'$ son lo bastante grandes como para que no puedan ignorarse. El diagrama es el que se muestra en la *figura 3-10*. Como resultado de las interacciones $s - p_z$ y $p_z - s'$,

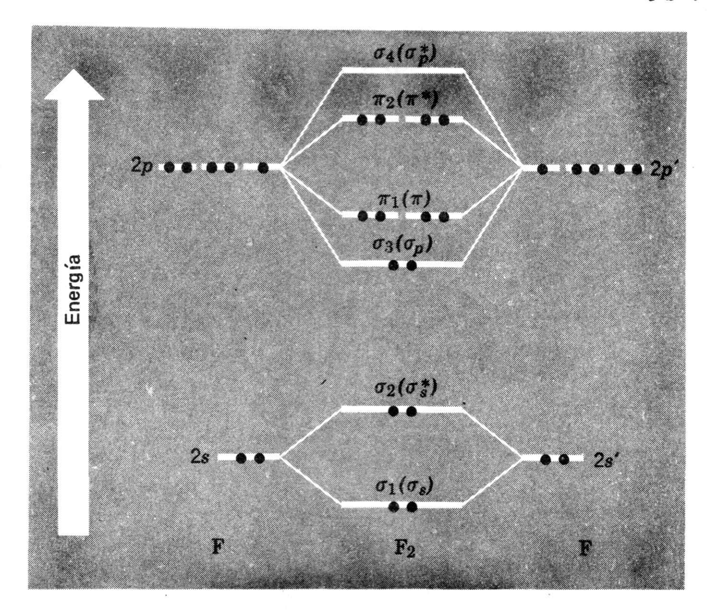


Figura 3-9 *Diagrama de orbitales moleculares para la molécula de flúor,* F_2.

ambos orbitales σ_2 y σ_3 tienen carácter p_z y s, existiendo un desplazamiento hacia arriba de σ_3, de manera que se sitúa por encima de π_1. Aunque esto tiene poca importancia en la práctica para la estabilidad del Li_2 en sí mismo, puede llegar a ser muy importante en moléculas con más electrones. En el Li_2, los electrones $2s$ ocupan el orbital σ_1 formándose un enlace σ. Se trata de un enlace débil porque los orbitales $2s$ de los átomos de Li son difusos y no se traslapan muy fuertemente. La *figura 3-11* muestra el mapa de densidad electrónica calculado ($\sigma_1{}^2$) para este par electrónico enlazante. Esta representación cuantitativa del traslape $s + s'$ en este caso puede compararse con las descripciones puramente esquemáticas de los traslapes que se mostraron en las *figuras 3-3 y 3-7.*

Podemos considerar ahora la serie completa de moléculas desde Li_2 a F_2. Los cambios progresivos en las energías de los orbitales y poblaciones electrónicas desde un extremo al otro se muestran en la *figura 3-12,* junto con las distancias y energías de enlace. La molécula de Li_2 posee el enlace más largo y más débil de todas ellas puesto que se trata solamente de un enlace sencillo formado por traslape de dos orbitales bastante difusos. El hecho de que los niveles $1s^2$ de cada átomo de Li sean todavía bastante grandes debido a que la carga nuclear no es muy alta (+3), puede dar lugar también a la aparición de fuerzas de repulsión que debiliten el enlace.

El átomo de berilio tiene una configuración $1s^2\,2s^2$. Por tanto, habrá cuatro electrones de valencia en la molécula y los pares electrónicos

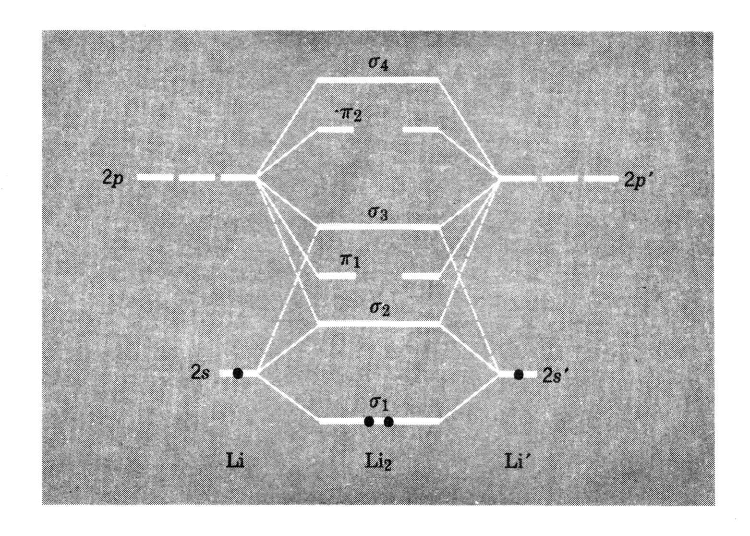
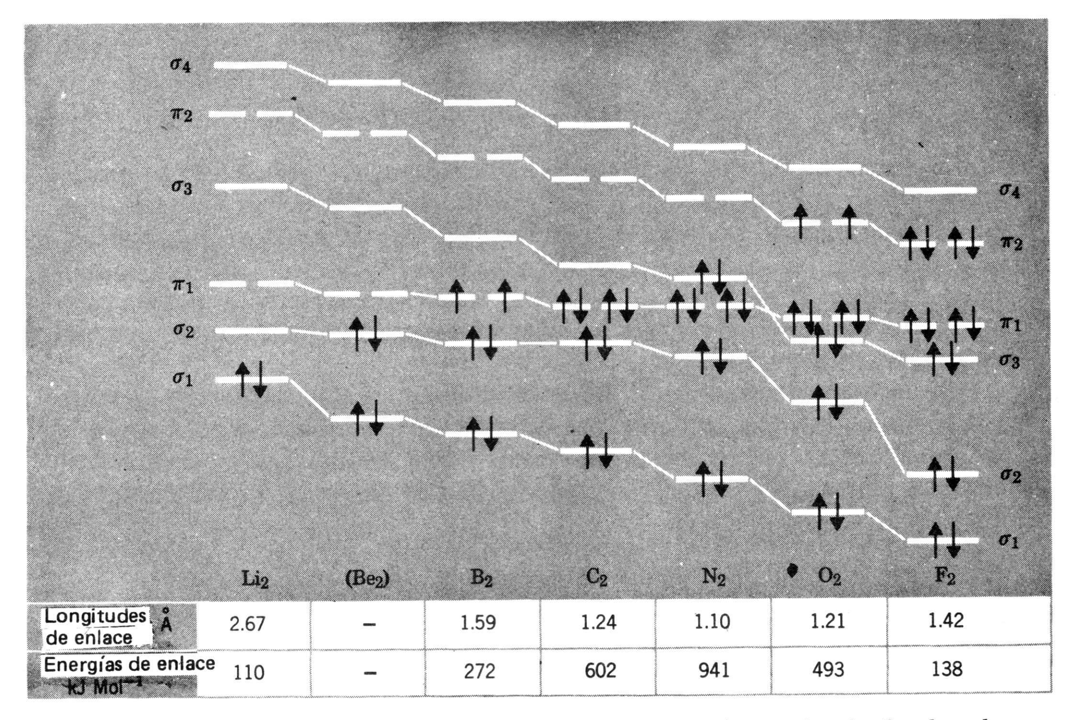


Figura 3-10 *Diagrama de orbitales moleculares para la molécula de litio,* Li_2.

Figura 3-11 *Entornos de densidad electrónica para el orbital enlazante lleno,* σ_1 *en el* Li_2. *Los contornos sucesivos de fuera a dentro representan incrementos por un factor de dos.*

ocuparán los orbitales σ_1 y σ_2. Como ocurría en el He_2, los efectos enlazante y antienlazante se compensan. En términos de orden de enlace, $n_b - n_a = 1 - 1 = 0$. Por consiguiente, la molécula Be_2 no es estable.

En el caso del B_2 existen seis electrones para situarse en los OM. Los dos últimos se colocan en el orbital π_1 y se comportan exactamente como lo harían dos electrones *p* en un átomo, de acuerdo con la primera regla de Hund. Por tanto ocuparían orbitales diferentes en la serie y mantendrían sus spines en la misma dirección. La molécula B_2 es, por lo tanto, paramagnética con dos electrones desapareados. El orden de enlace es 1, puesto que los pares σ_1 y σ_2 se anulan entre sí, pero los electrones π_1 están ocupando un OM enlazante. Obsérvese que no es necesario que tengan sus spines apareados para que actúen como electrones enlazantes. La distancia de enlace es más corta y la energía de enlace más alta que en el Li_2, debido al tamaño más pequeño del átomo de boro.



Longitudes de enlace Å	2.67	–	1.59	1.24	1.10	1.21	1.42
Energías de enlace kJ Mol⁻¹	110	–	272	602	941	493	138

Figura 3-12 *Cambios en las energías, configuraciones electrónicas, longitudes de enlace y energías de enlace de las moléculas diatómicas desde* Li_2 *a* F_2.

En el C_2 los orbitales π_1 poseen una energía sólo ligeramente menor que σ_3, pero no obstante, la suficiente para que resulte la configuración que se muestra, con ningún electrón desapareado y un orden de enlace de 2. De acuerdo con esto, la molécula C_2 en su estado fundamental es diamagnética y posee un enlace mucho más corto y fuerte que la de B_2. Sin embargo, existe un estado excitado de configuración electrónica $\sigma_1{}^2\sigma_2{}^2\pi_1{}^3\sigma_3$ situado solamente a ~ 10 kJ mol^{-1} más alto en energía.

La molécula de nitrógeno tiene el orden de enlace más alto, 3, y el enlace más corto y fuerte que cualquier otra molécula de la serie. El orden

de enlace neto de 3 está de acuerdo con la representación convencional de N_2 como una molécula con triple enlace,

En la molécula de oxígeno el orden y la fuerza del enlace comienzan a disminuir, puesto que a partir del N_2, sólo permanecen sin ocupar orbitales antienlazantes. Los dos electrones adicionales se sitúan en el orbital π_2, un orbital antienlazante, reduciéndose así el orden de enlace desde 3, encontrado en el N_2 hasta 2 en el O_2. En consecuencia, la longitud de enlace aumenta y la energía del enlace disminuye. El hecho más importante es que los electrones del orbital π_2 (como los del π_1 en el B_2) se hallan desapareados, lo que está de acuerdo con el hecho experimental de que el O_2 es paramagnético con dos electrones desapareados. La predicción correcta de este hecho mediante la simple teoría de OM contrasta con la dificultad de explicarlo en términos sencillos y ordinarios, suponiendo que los átomos comparten electrones, de modo que se forme un octete alrededor de cada uno. De acuerdo con lo anterior podría escribirse

$$:\ddot{\underset{\cdot}{O}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot}{O}}: \longrightarrow :\ddot{O}::\ddot{O}:$$

Este esquema predice correctamente el doble enlace, pero no la presencia de dos electrones desapareados. Este estado denominado singulete es realmente un estado excitado de la molécula en el que los dos electrones π_2 tienen sus spines apareados y están situados unas 92 kJ mol^{-1} por encima del estado fundamental. Las moléculas en estado de singulete poseen una reactividad bastante diferente a aquellas en estado fundamental paramagnético (véase la página 349).

El elemento siguiente al flúor es el neón. La molécula Ne_2 no es estable y la razón es evidente. La adición de dos o más electrones a la configuración F_2 significaría que todos los orbitales antienlazantes así como los enlazantes estarían ocupados. Por lo tanto, el orden de enlace sería cero.

3-5
Moléculas diatómicas heteronucleares

La extensión de la teoría cualitativa para moléculas diatómicas homonucleares a las heteronucleares tales como CO y NO no es difícil. Tan sólo depende de tener en cuenta el hecho de que las dos series de orbitales atómicos que interaccionan poseen energías diferentes. Esto se muestra en la *figura 3-13* en la que se contrastan las moléculas N_2 y CO. Los hechos más importantes que deben observarse en está comparación son: 1) Todos los orbitales del átomo de oxígeno se sitúan en niveles de menor energía que los correspondientes al átomo de C, debido a que la carga nuclear del oxígeno es dos unidades mayor. Esto está en concordancia con la *figura 2-11* que indica que la primera entalpia de ionización del O es algunos cientos de kJ mol^{-1} mayor que la del C. 2) La separación energética $2s - 2p$ es mayor en el O que en el C.

Puede observarse que como consecuencia de estas diferencias energéticas iniciales de los orbitales atómicos, los OM del CO son significativamente diferentes de los de N_2. Por ejemplo, el orbital lleno de mayor energía para el N_2 es un orbital σ de carácter bastante enlazante. Por tanto, la pérdida de un electrón en el N_2, debilita el enlace N-N. En el CO, el orbital lleno de más alta energía es un orbital σ que posee un carácter ligeramente antienlazante. Por tanto, el ion CO^+ tiene un enlace ligeramente más fuerte que el del CO.

Otra molécula diatómica heteronucelar importante es el óxido nítrico, NO. Puesto que el N y el O se diferencian únicamente en una unidad en su número atómico, el diagrama de niveles de energía de este último es bastante similar al de N_2. El electrón adicional ocupa el orbital π_2 antienlazante (*figura 3-13a*) del que resulta relativamente fácil alejarlo para formar el ion NO^+ que posee un enlace más fuerte que el del NO neutro. Por consiguiente, la estructura electrónica del NO podría haberse deducido igualmente separando un electrón de la configuración electrónica de la molécula O_2

3-6
Teoría de orbitales moleculares para moléculas poliatómicas

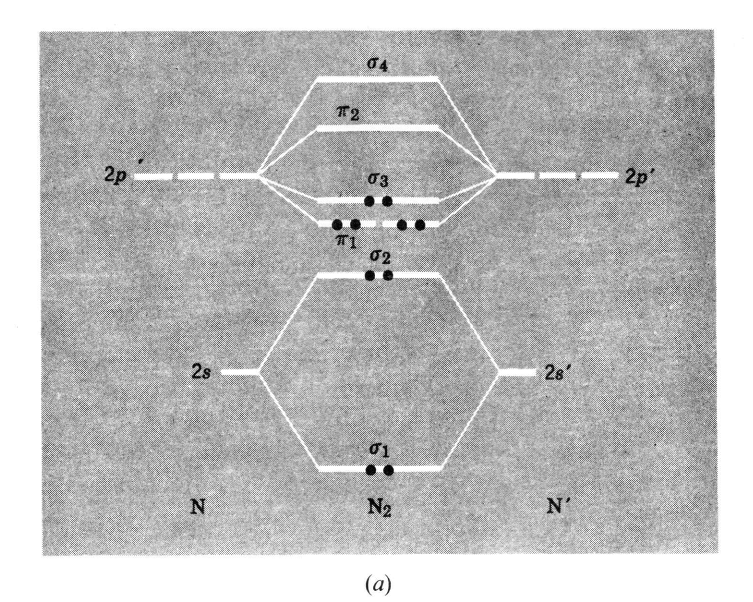
El método de orbitales moleculares puede generalizarse para moléculas mayores. Para mostrar esto, consideremos la molécula triatómica lineal más sencilla, BeH_2. Escogiendo el eje z como eje molecular. Se observa en primer lugar que los únicos OM que pueden formarse son σ puesto que los átomos de hidrógeno tienen solamente sus orbitales $1s$ disponibles para formar enlaces. Estos orbitales son por sí mismos de carácter σ con respecto a cualquier eje que pase a través del núcleo y por tanto pueden contribuir solamente a formar OMσ. El átomo de Be entonces, sólo puede participar en el enlace con sus orbitales $2s$ y $2p_z$. Los orbitales p_x y p_y que tienen carácter π y traslape cero con cualquier orbital σ, no afectarán en nada al enlace del BeH_2.

El orbital $2s$ del berilio puede combinarse con los dos orbitales $1s$ de los átomos de hidrógeno para formar OM enlazantes y antienlazantes como se muestra en la *figura 3-14*. En éstos, los signos de los dos orbitales $1s$ están "en fase" entre sí y "en fase", o bien, "fuera de fase" con el orbital $2s$ del berilio.

El orbital $2p_z$ del berilio también se combina con los orbitales $1s$ del hidrógeno, como se muestra en la *figura 3-14*, para formar OM σ enlazantes y antienlazantes. En éstos, los orbitales $1s$ están "fuera de fase" entre sí.

Los puntos importantes a tener en cuenta sobre estos cuatro OM σ son los siguientes.

1. En cada OM enlazante, la densidad electrónica es grande y continua entre átomos adyacentes, mientras que en los OM antienlazantes existe un nodo entre cada par de núcleos contiguos.



(*a*)

(*b*)

Figura 3-13 *Diagrama de* OM *para (a) molécula de nitrógeno y (b) molécula de monóxido de carbono.*

2. En cada uno, la función de onda indica que el par electrónico que lo ocupa está "extendido" sobre la totalidad de la molécula y compartido por todos los átomos y no tan sólo por un par adyacente determinado. En otras palabras, los electrones de los OM están *deslocalizados* sobre la extensión completa del OM.

El tratamiento del enlace por OM en el BeH_2 puede expresarse en términos de un diagrama de niveles de energía, como se muestra en la

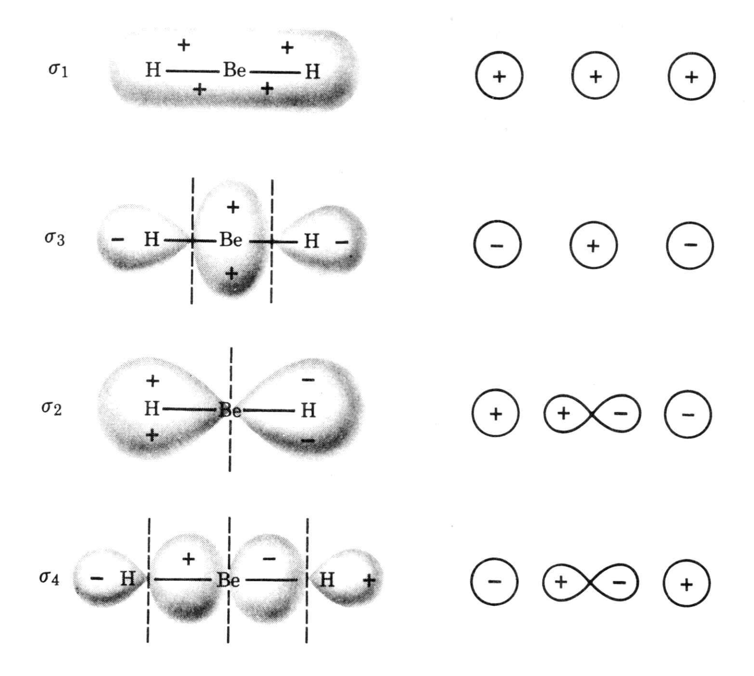


Figura 3-14 *Los cuatro orbitales moleculares σ para la molécula lineal* BeH_2. *Las líneas discontinuas verticales son planos nodales perpendiculares al eje molecular.*

figura 3-15. En este caso, los hechos principales son que los orbitales 1*s* del hidrógeno están situados a energía mucho menor (~ 400 kJ mol^{-1}) que el orbital 2*s* del berilio, y que los orbitales p_x y p_y del Be continúan completamente inalterados en la columna central puesto que no se traslapan con ningún otro orbital. Los cuatro electrones de valencia, $2s^2$ del Be y 1*s* de cada H, ocupan los orbitales σ_1 y σ_2. El orden de enlace total de los enlaces Be-H es 2. Puesto que cada para Be-H participa de la misma

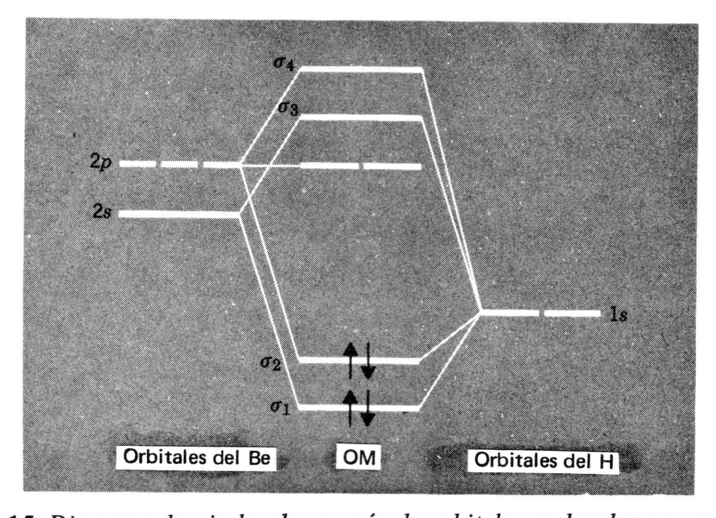


Figura 3-15 *Diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares para el* BeH_2.

forma en la molécula, esto equivale a decir que existen dos enlaces simples Be-H equivalentes.

Una aplicación particularmente importante y más general de la teoría OM en las moléculas poliatómicas está relacionada con el enlace π en especies planas. Un grupo importante de moléculas cualitativamente similares, aunque difieren en detalle, son las especies simétricas planas de fórmula general AB_3. Ejemplos representativos son BF_3, $CO_3{}^{2-}$ y $NO_3{}^-$. Si una molécula o ion como éstos se sitúa en el plano *xy* de un sistema coordenado, el enlace π se formará exclusivamente por los orbitales p_z de los cuatro átomos.

De acuerdo con ciertos requerimientos matemáticos que son parte inherente de la mecánica cuántica pero que no pueden explicarse aquí, los orbitales p_z de los átomos externos pueden combinarse de los tres modos que se muestran en la *figura 3-16*. Dos de éstos, *a* y *b*, dan como resultado un traslape neto cero con un orbital p_z del átomo central, $p_z{}^{(4)}$. Por ejemplo, $p_z{}^{(1)}$ solapa en sentido positivo con $p_z{}^{(4)}$, pero cada uno de los orbitales atómicos $p_z{}^{(2)}$ y $p_z{}^{(3)}$ tienen traslape negativo y la suma de éstas compensa exactamente el traslape positivo $p_z{}^{(1)}$ $p_z{}^{(4)}$. Análogamente, en *b*, los traslapes $p_z{}^{(2)}$ $p_z{}^{(4)}$ y $p_z{}^{(3)}$ $p_z{}^{(4)}$ son iguales, pero de signo opuesto y dan como resultado un traslape neto igual a cero. Las combinaciones *a* y *b* son, por lo tanto, orbitales de no enlace. La restante, *c*, en la que los tres orbitales p_z están "en fase" puede tener un traslape finito, ya positivo o negativo, con el orbital p_z del átomo central. De este modo se forman dos OM, uno enlazante y uno antienlazante (*figura 3-17*).

Los resultados del análisis precedente están representados en el diagrama de niveles de energía de la *figura 3-18*. Para cada una de las especies, BF_3, $CO_3{}^{2-}$ y $NO_3{}^-$ hay 6 electrones para ocupar los OM π; los otros 18 electrones se sitúan en los diversos orbitales σ del plano molecular. Los 6 electrones π se distribuyen como se muestra en la *figura 3-18*.

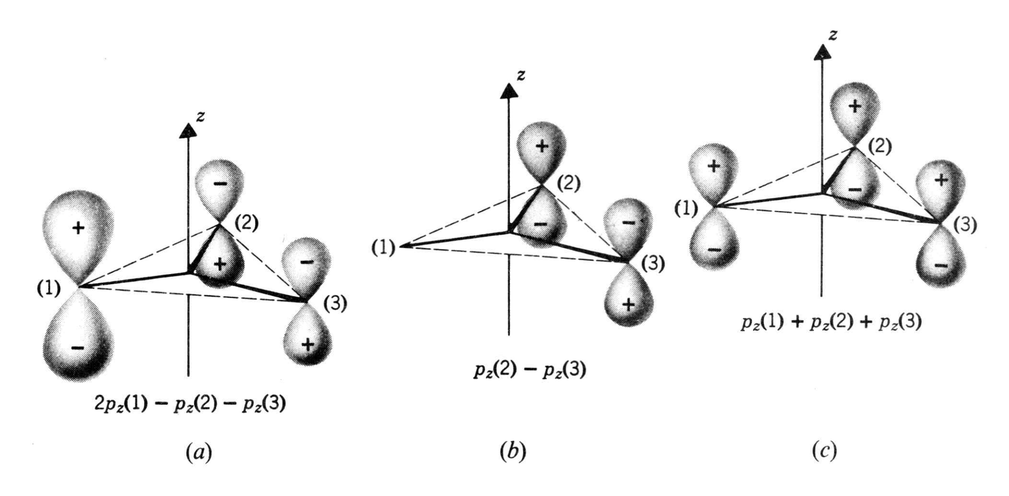


Figura 3-16 *Los tres modos en que pueden combinarse en grupos los orbitales* p_z *de los tres átomos externos de una molécula* AB_3 *para formar orbitales moleculares.*

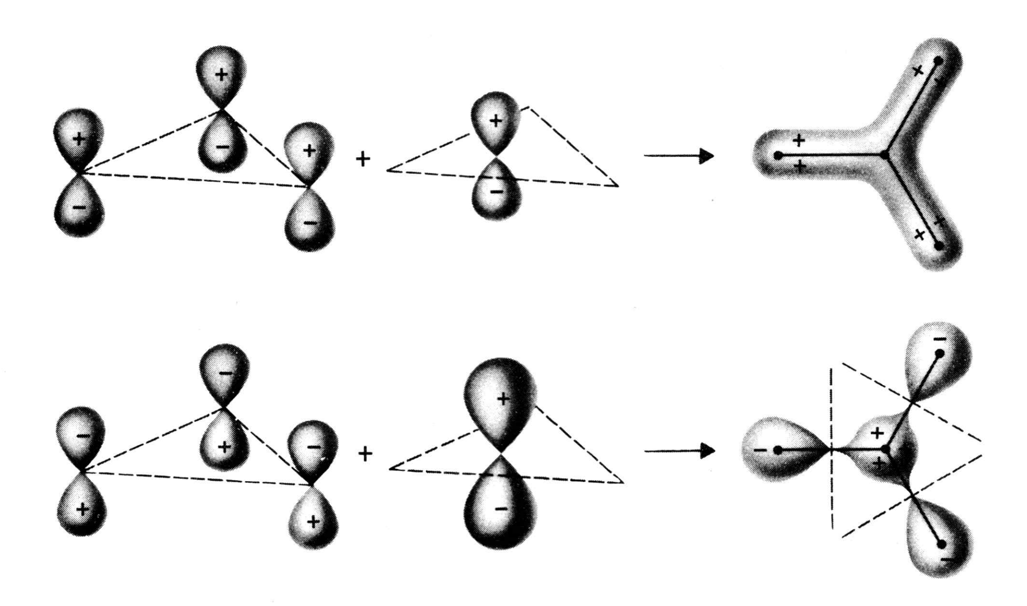


Figura 3-17 *Diagramas que muestran cómo se forman los orbitales moleculares* π *enlazantes (arriba) y antienlazantes (abajo) en una molécula* AB_3. *Los OM formados, a la derecha, se ven desde un plano superior. Todas las partes inferiores al plano molecular tienen signos cambiados.*

Los cuatro electrones de los dos orbitales degenerados (que significa, de igual energía), π_{2a}, π_{2b}, ni contribuyen ni se oponen al enlace. Por lo tanto, el enlace π procede exclusivamente del par electrónico del orbital π_1. El orden de enlace π total es por consiguiente 1. No obstante, el orden de enlace π por pareja de átomos, B-F, C-O, o N-O, es $\frac{1}{3}$, puesto que hay tres de tales pares, todos ellos interviniendo de la misma forma en el enlace π.

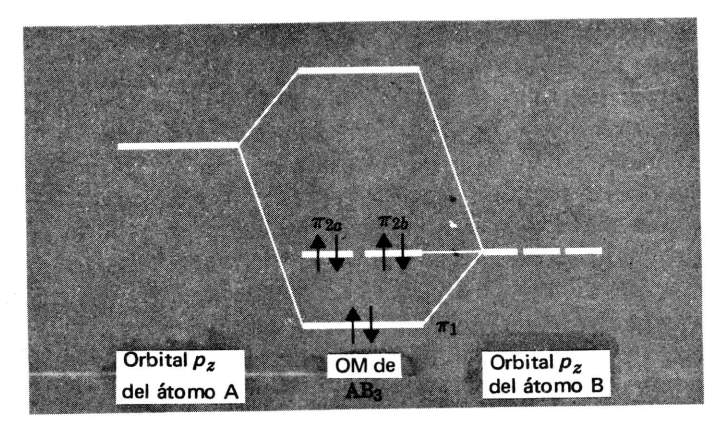


Figura 3-18 *Diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares para el enlace* π *en una molécula* AB_3 *plana simétrica.*

Este es un ejemplo de orden de enlace fraccionado y de su formulación en la teoría OM. En la sección 3-8 se estudiará una forma diferente de tratar el mismo problema que implica el concepto de resonancia.

3-7
El enfoque de enlace lozalizado; estados de valencia e hibridación

El enlace en las moléculas poliatómicas puede tratarse también como un conjunto de enlaces localizados entre pares de átomos adyacentes. Aunque al concepto de orbitales moleculares es fundamentalmente correcto, la extensión real de la deslocalización en muchos casos es pequeña y la idea de enlaces localizados entre parejas de átomos es un enfoque útil.

En el caso del BeH_2, por ejemplo, es perfectamente satisfactorio para casi cualquier propósito, el considerar que existe un par electrónico localizado entre cada par de átomos contiguos. Así, resulta la representación sencilla y familiar H:Be:H. Un par electrónico de enlace del tipo indicado puede suponerse como procedente de traslape de dos orbitales, uno por cada uno de los átomos enlazados, con los electrones concentrados en la región de traslapamiento entre los átomos. En el caso del BeH_2, que es lineal, surge la cuestión de cómo se explica la linealidad. Para contestar esta pregunta hay que introducir dos nuevos conceptos, el estado de valencia y la hibridación.

El estado de valencia. El átomo de berilio tiene la configuración electrónica $1s^2 2s^2$. Por tanto, su capa de valencia posee solamente un orbital ocupado y los electrones están apareados. Por otra parte si se van a formar dos enlaces compartiendo un electrón con cada uno de los otros dos átomos, debe formarse en primer lugar un estado en el que cada electrón se sitúe en un orbital diferente y cada spin esté desacoplado del otro, y por lo tanto, listo para aparearse con el spin de un electrón del átomo con el que se va a formar el enlace. Cuando cumple esta condición, se dice que el átomo está en un estado de valencia.

En el caso particular del BeH_2, el estado de valencia de menor energía se obtiene promoviendo uno de los electrones desde el orbital $2s$ a uno de los orbitales $2p$ y desacoplando sus spines. Esto requiere el gasto de unos 323 kJ mol^{-1}.

Hibridación. Aunque la promoción del átomo de Be al estado de valencia lo dispone para la formación de dos enlaces con los átomos de hidrógeno, ello no proporciona una explicación o razón por la que la molécula deba ser lineal, en lugar de angular. El orbital $2s$ del Be tiene la misma amplitud en todas las direcciones. Por tanto, aunque se utilice cualquiera de los orbitales $2p$ para formar un enlace Be-H, el otro enlace en el que toma parte el orbital $2s$ formará un ángulo con aquél, en lo que concierne a la solapación de los orbitales H$1s$ y Be$2s$. No obstante, la preferencia de una estructura lineal puede atribuirse al hecho de que si la mezclan los orbitales $2s$ y uno de los $2p$ de modo que se formen dos

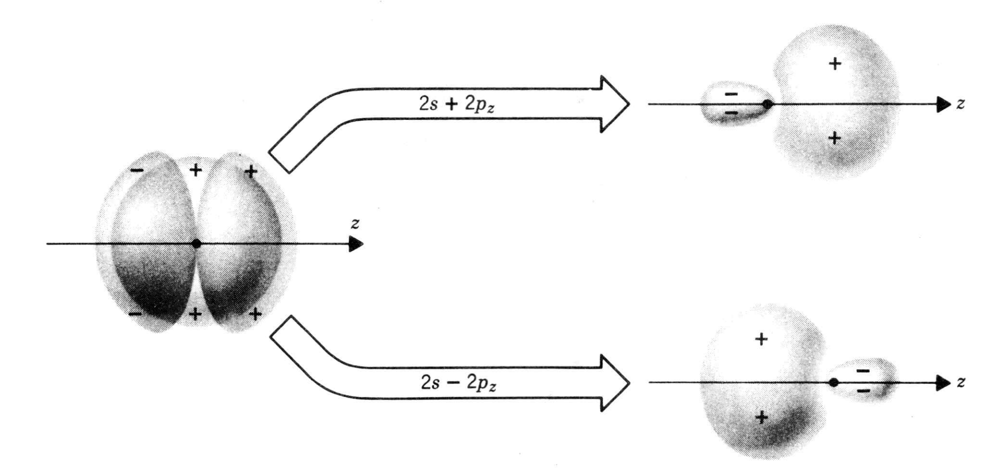


Figura 3-19 *Formación de orbitales híbridos por mezcla de un orbital 2s y uno $2p_z$*

orbitales *híbridos* (esto es, mezclados), puede obtenerse una mejor solapación total con los orbitales H1*s*. Los resultados de mezclar los orbitales 2*s* y $2p_z$ se muestran en la *figura 3-19*.

Cada uno de los orbitales híbridos tiene un gran lóbulo positivo concentrado en una dirección determinada y es capaz, por lo tanto, de traslaparse fuertemente con un orbital de otro átomo localizado a una distancia apropiada en esa dirección. Los cálculos reales muestran que la extensión del traslapamiento así obtenido es mayor que la resultante de utilizar un orbital puro 2*s* o uno $2p_z$. Esto no es difícil de observar sin cálculos si se tiene en cuenta que únicamente la mitad del orbital $2p_z$ se encuentra en la dirección $+z$ y sólo la otra mitad en la dirección $-z$. El orbital 2*s* está uniformemente distribuido en todas direcciones. Sin embargo, cada uno de los orbitales híbridos está fuertemente concentrado en una sola dirección.

La linealidad de la molécula BeH_2 se deduce automáticamente a partir del uso de los orbitales híbridos. En la *figura 3-19* puede determinarse fácilmente que los mejores híbridos se obtienen en las direcciones $+z$ y $-z$ y no en otras debido a las propiedades espaciales de los orbitales *s* y *p* por sí mismos. Los mejores traslapes Be a H se obtienen entonces situando los átomos de H a lo largo de las direcciones $+z$ y $-z$, como se muestra en la *figura 3-20*.

Los orbitales híbridos que se acaban de describir se denominan híbridos *sp* para indicar que se forman a partir de un orbital *s* y uno *p*. Existen otros modos de mezclar orbitales *s* y *p* para formar híbridos. El elemento boro forma muchos compuestos hidrogenados. El más simple, BH_3, que no es estable como tal, sino en forma dimerizada (página 86) muestra otro caso importante de hibridación.

El átomo de boro posee una configuración electrónica en estado fundamentalmente, $1s^2\,2s^2\,2p$. Para que forme tres enlaces debe ser excitado primero a un estado de valencia basada en la configuración $2s2p_x2p_y$ en la que los tres electrones de valencia han desacoplado sus spines. La

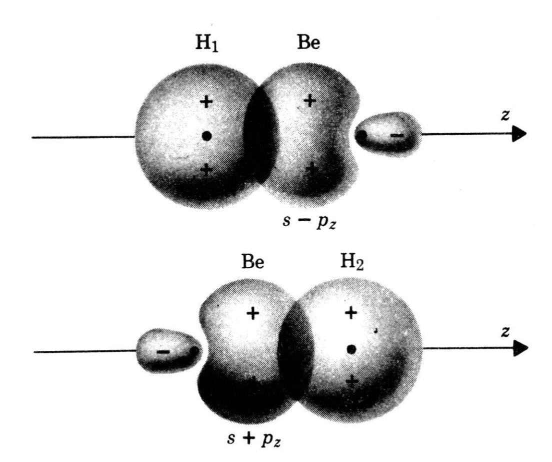


Figura 3-20 *Traslapamiento de los orbitales híbridos sp del* Be *con los orbitales* 1*s de los átomos de* H *en el* BeH_2.

elección de $2p_x$ y $2p_y$ es arbitraria; dos cualesquiera de los orbitales $2p$ hubieran sido satisfactorios. Ahora se ha asegurado la capacidad del átomo central para formar tres enlaces pero debe considerarse la cuestión de asegurar un traslape máximo. Nuevamente y de forma directa se evidencia que mezclando el orbital *s* y los dos *p* pueden formarse los orbitales híbridos denominados sp^2 que dan como resultado un traslapamiento superior en ciertas direcciones definidas, como se muestra en la *figura 3-21*. Los tres orbitales híbridos se sitúan en el plano *xy* y sus máximos se orientan a lo largo de líneas separadas en 120°. Por tanto, la molécula BH_3 que resultaría tendría una estructura plana triangular.

El último tipo de hibridación que implica únicamente orbitales *s* y *p* puede deducirse considerando el modo en que el átomo de carbono se combina con cuatro átomos de hidrógeno para formar el metano. Una vez más se requiere en primer lugar la promoción desde el estado fundamental, $1s^2 2s^2 2p^2$ que carece del número suficiente de electrones desapareados, hasta el estado de valencia $2s2p_x2p_y2p_z$. A continuación se mezclan los cuatro orbitales para que resulte una serie de cuatro orbitales equivalentes llamados híbridos sp^3. Esto se muestra en la *figura 3-22*. Dichos orbitales están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro y, por consiguiente, el CH_4 tiene una configuración tetraédrica.

En resumen, un átomo que tiene solamente orbitales *s* y *p* en su capa de valencia puede formar tres tipos de orbitales híbridos dependiendo del número de electrones disponibles para formar enlaces:

híbridos *sp* dan una molécula lineal
híbridos sp^2 dan una molécula triangular plana
híbridos sp^3 dan una molécula tetraédrica

$$\frac{1}{\sqrt{3}}s + \frac{2}{\sqrt{6}}p_x$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}}s - \frac{1}{\sqrt{6}}p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$

120°

120°

Figura 3-21 *Formación de los tres orbitales híbridos equivalentes* sp^2.

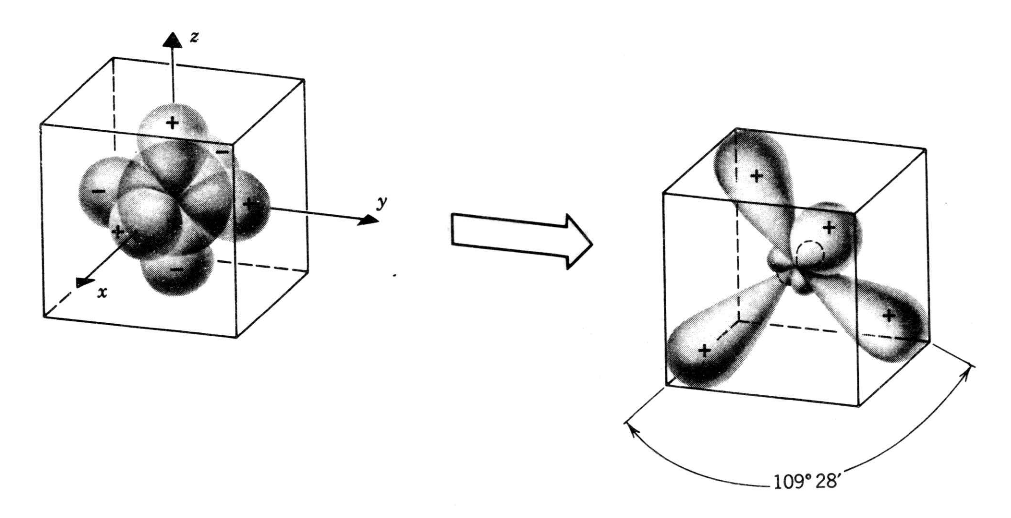


Figura 3-22 *Formación de cuatro orbitales híbridos equivalentes sp. Los cuatro vértices alternos del cubo a los que se dirigen dichos híbridos definen un tetraedro. El ángulo entre los ejes de dos cualesquiera de estos híbridos es de 109°28′.*

Cuando además de los orbitales s y p están disponibles orbitales d, pueden formarse las siguientes series de híbridos importantes, cada una de ellas representada en la *figura 3-23.*

1. *Hibridación octaédrica, d^2sp^3*. Cuando los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} se combinan con un orbital s y con la serie de orbitales p_x, p_y y p_z, puede formarse una serie de orbitales equivalentes cuyos lóbulos están dirigidos hacia los vértices de un octaedro.

2. *Hibridación plana cuadrada, dsp^2*. Un orbital $d_{x^2-y^2}$, una s y los orbitales p_x y p_y, pueden combinarse para dar una serie de orbitales híbridos equivalentes cuyos lóbulos están dirigidos hacia los vértices de un cuadrado en el plano xy.

3. *Hibridación tetraédrica sd^3*. Un orbital s y la serie d_{xy}, d_{xz}, d_{zx} pueden combinarse para dar una serie de orbitales dirigidos tetraédricamente.

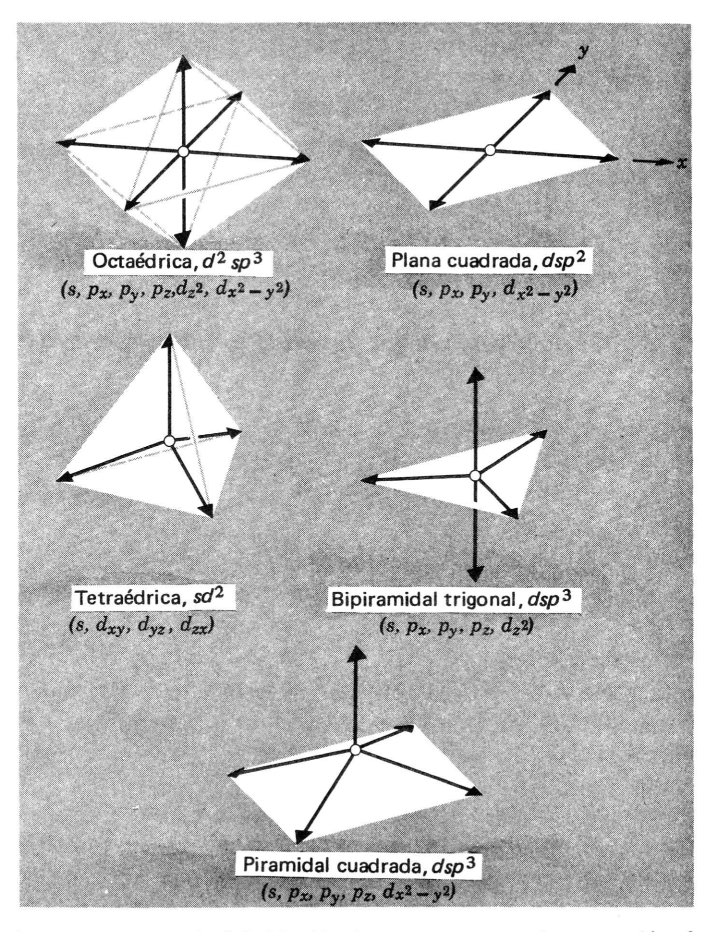


Figura 3-23 *Cinco esquemas de hibridación importantes con intervención de orbitales d. Las flechas gruesas indican las direcciones hacia las que apuntan los lóbulos.*

4. *Hibridación bipiramidal trigonal, dsp^3*. Los orbitales s, p_x, p_y, p_z y d_{z^2} pueden combinarse para dar una serie de cinco orbitales híbridos no equivalentes dirigidos hacia los vértices de una bipirámide trigonal.

5. *Hibridación piramidal cuadrada, dsp^3*. Los orbitales s, p_x, p_y, p_z y $d_{x^2-y^2}$ pueden combinarse para dar una serie de cinco orbitales híbridos no equivalentes dirigidos hacia los vértices de una pirámide cuadrada.

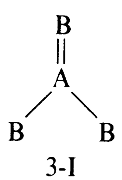
El uso de los orbitales híbridos para explicar el enlace y correlacionar estructuras ha decaído en los últimos años dando paso al más generalizado de la teoría OM. Las razones principales para esto radican en que la aproximación OM se presta más rápido a cálculos cuantitativos empleando computadoras digitales y debido a que esos cálculos posibilitan la interpretación más fácil de los espectros moleculares. No obstante, el concepto de orbitales híbridos conserva ciertas ventajas en cuanto a su simplicidad y, en muchos casos proporciona una vía muy fácil para correlacionar y "explicar" estructuras moleculares. Este último punto se considerará posteriormente en la sección 3-10.

También vale la pena puntualizar, aunque no se intentará demostrarlo aquí, que los tratamientos OM y de orbitales híbridos conducen a resultados que, en la mayoría de los casos, no se diferencian en gran manera. En el caso del BeH_2, por ejemplo, puede observarse que se utilizan los mismos orbitales atómicos en ambos tratamientos. La descripción OM sugiere una considerable deslocalización de los electrones enlazantes mientras que la descripción por orbitales híbridos los localiza. No obstante, la verdad incuestionable se sitúa entre las dos descripciones.

3-8
Resonancia

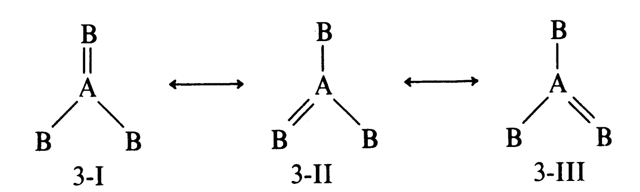
Este concepto, como el de hibridación, ha disminuido en popularidad en los últimos años pero conserva todavía su utilidad para ciertos propósitos. De nuevo se trata de un modo de describir ciertos hechos del enlace químico que no es realmente tan diferente de la descripción análoga de orbitales moleculares como puede superficialmente parecer.

Considerando una vez más, por ejemplo, una molécula tal como BF_3, CO_3^{2-} o NO_3^-. Si se intenta escribir la fórmula de una de estas moléculas en la que cada átomo posee un octete de electrones, se obtiene 3-I:



3-I

Esta representación supone que existen dos enlaces sencillos A-B y un enlace doble A=B, mientras que los datos experimentales muestran sin duda alguna que todos los enlaces A-B y todos los ángulos B-A-B son iguales. Para que la teoría y la práctica estén de acuerdo, se modifica lo anterior postulando que la estructura 3-I no describe por sí sola la molécula real sino que es solamente una de las tres estructuras hipotéticas equivalentes, I, II y III. La molécula real posee una distribución electrónica correspondiente a la media de estas tres estructuras contribuyentes y se dice que es un *híbrido de resonancia* de ellas. La flecha con doble cabeza se emplea para indicar que las estructuras se mezclan para dar un híbrido de resonancia.



Hay que tener cuidado para evitar la mala interpretación del concepto de resonancia. En ningún instante, la molécula tiene realmente una cualquiera de las estructuras canónicas. Cada una de éstas implica que uno de los enlaces es más fuerte y por tanto, presumiblemente más corto que los otros dos, mientras que los tres enlaces son siempre absolutamente equivalentes. Las estructuras canónicas no tiene existencia real, en ningún modo ni sentido, pero su media corresponde a la estructura real. La analogía de un mulo como híbrido de un caballo y una burra puede ayudar. Un mulo no es unas veces un caballo y otras un burro. Siempre es un mulo pero tiene características que son intermedias entre las de sus padres.

Puede verse que la descripción por resonancia de la molécula AB_3 conduce a la misma conclusión que se obtuvo previamente a partir de la teoría OM en cuanto al orden de enlace A-B. En la teoría OM se mostró que el orden de enlace π por pareja A-B es $\frac{1}{3}$. Cuando éste se suma a un orden de enlace σ de 1 por cada pareja se obtiene un orden de enlace total para cada enlace A-B de $1\frac{1}{3}$. La imagen de resonancia también da un orden de enlace de $(1 + 1 + 2)/3 = \frac{4}{3} = 1\frac{1}{3}$.

El concepto de resonancia puede justificarse a partir de un punto de vista energético. Puede mostrarse que un híbrido de resonancia puede tener una energía menor, esto es, ser más estable, que cualquier estructura contribuyente sencilla. Esto es lo que explica el hecho de que la molécula exista en la estructura híbrida en lugar de en cualquier otra de las estructuras contribuyentes.

Otros casos familiares en los que puede utilizarse una descripción de resonancia para justificar los órdenes de enlace fraccionados son los siguientes:

Un tipo de particular resonancia requiere mención especial, concretamente, la *resonancia iónico-covalente*. Ya se puntualizó en la sección 2-9 que un enlace entre átomos diferentes (A-B) es siempre algo más fuerte que la media de las fuerzas de enlace A-A y B-B. Esto se utilizó para calcular las diferencias de electronegatividad, sobre la base de que una contribución iónica o polar al enlace lo hace más fuerte que el enlace covalente puro solitario. Realmente la situación es algo diferente porque se trata de resonancia en lugar de la simple adición propuesta por Pauling para explicar la energía de enlace adicional.

Si A es más electronegativo que B, el anlace A-B puede representarse por un híbrido de resonancia entre 3-IVa y 3-IVb.

$$\underset{\text{3-IVa}}{\mathrm{A{-}B}} \longleftrightarrow \underset{\text{3-IVb}}{\overset{-}{\mathrm{A}}\overset{+}{\mathrm{B}}}$$

Como se explicó antes, el enlace real A-B por tanto 1) combinará las propiedades de ambas estructuras contribuyentes, y 2) será más estable que cualquiera de ellas en solitario. Por tanto, el enlace real A-B será polar en una extensión que dependerá de lo que contribuya 3-IVb a la estructura media, y el aumento de fuerza que experimenta el enlace cuando se le compara con la que cabría esperar para un enlace puramente covalente, será proporcional al cuadrado de la diferencia de electronegatividad, puesto que dicha diferencia es la que determina la importancia de 3-IVb comparada con 3-IVa.

3-9
Enlace multicéntrico en moléculas con deficiencia electrónica

Hasta ahora se han considerado unicamente moléculas en las que existen bastantes electrones para permitir, al menos, el uso de un par de electrones entre cada dos átomos adyacentes que están enlazados entre sí. En el BeH_2, por ejemplo, se describió la formación de dos enlaces localizados, formado cada uno por traslapamiento de un orbital híbrido *sp* del Be con un orbital 1*s* de un átomo de hidrógeno. Existía un par de electrones por cada enlace B-H. La misma molécula se estudió utilizando un tratamiento OM en el que no se requería la localización de los pares electrónicos. Sin embargo, también en este caso, había disponible un par electrónico enla-

zante por pareja de átomos contiguos. En otros casos, como los de las moléculas diatómicas O_2 y N_2, se encontraron dos o tres pares electrónicos entre una pareja determinada de átomos.

No obstante, en algunas moléculas no hay bastantes electrones presentes como para que existan uno (o más) pares electrónicos entre cada pareja de átomos contiguos. Esas moléculas se llaman *deficientes electrónicas*, dos ejemplos de las cuales se muestran en 3-V y 3-IV. En 3-V y en el esqueleto Al_2C_6 de 3-VI hay

H H H ; B B ; H H H — H_3C C (H_3) CH_3 ; Al Al ; H_3C C (H_3) CH_3

3-V   3-VI

ocho pares de átomos adyacentes pero existen solamente seis pares de electrones disponibles. ¿Cómo puede haber ocho enlaces? Antes de continuar debe advertirse que las estructuras 3-V y 3-VI son las reales para moléculas con fórmulas empíricas BH_3 y $Al(CH_3)^3$

Ambas estructuras, 3-V y 3-VI presentan el mismo problema básico. Se tratará en primer lugar la 3-V puesto que es menos engorrosa. Dicha estructura se intentará explicar teniendo en cuenta la descripción de resonancia, esto es, mezclando las estructuras 3-Va y 3-Vb:

H ; H_2B BH_2 ; H — H ; H_2B BH_2 ; H

3-Va   3-Vb

Esto implicaría que en cada puente B. . .H. . .B un par electrónico estaría compartido o distribuido sobre dos enlaces B. . .H, dando cada uno un orden de enlace de $\frac{1}{2}$. Una descripción análoga podría utilizarse para los enlaces centrales Al-C en 3-VI.

El tipo de resonancia que se muestra en 3-Va y 3-Vb, denominada resonancia de enlace-no enlazante, aunque es formalmente aceptable, parece algo artificiosa. Otro modo de describir el enlace es utilizar un tratamiento por OM que abarque solamente el sistema puente. Los enlaces restantes B-H se describen adecuadamente como enlaces ordinarios por pares electrónicos.

En el caso de 3-V se comienza con las dos unidades BH_2 en las que hay enlaces ordinarios B:H formados por orbitales híbridos sp^3 del átomo B. Si estas dos unidades BH_2 se acercan como muestra la *figura 3-24a*, de manera que la serie de átomos $H_2B. . .BH_2$ estén en un mismo plano, los dos orbitales híbridos sp^3 restantes de cada átomo de B apuntarán los

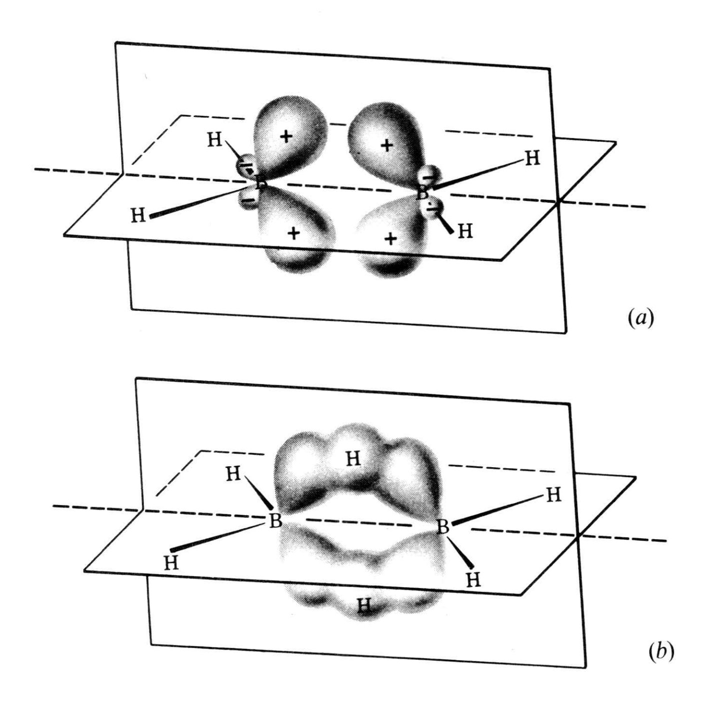


Figura 3-24 *Formación de enlace 3c-2e en el* B_2H_6. *La orientación de los dos grupos coplanares* H_2B *respecto a los otros híbridos* sp^3 *de los átomos* B *se muestra en (a). Cuando los átomos* H *puente se colocan en sus sitios, (b), el traslapamiento continuo de los orbitales conduce a la situación enlazante* 3c-2e.

unos hacia los otros. Si ahora se sitúan los dos átomos de H restantes en sus posiciones propias, entonces, como muestra la *figura 3-24b,* cada uno de los orbitales 1*s* de estos átomos H se traslaparán con dos de los orbitales sp^3 de los átomos B. De este modo se forma un orbital extendido sobre cada serie B-H-B. Este orbital carece de nodos y es capaz por tanto de enlazar a los tres átomos en total. Puesto que cada átomo de boro y cada átomo de H puente suministran un electrón, hay un total de cuatro electrones, o dos por cada serie B-H-B. Por consiguiente, puede emplearse un par de electrones por cada una de estas series. De este modo, se establece un tipo de enlace denominado enlace de 3 centros y 2 electrones, que se abrevia enlace 3*c*-2*e*. Puesto que un par electrónico se comparte entre tres átomos en lugar de dos, los enlaces tienen solamente la mitad aproximada de la fuerza de un enlace normal 2 centros-2 electrones (2*c*-2*e*). Esto equivale a los órdenes de enlace de $\frac{1}{2}$ que se obtuvieron en el estudio sobre la resonancia.

Para apreciar y emplear más plenamente el concepto de enlace 3*c*-2*e*, es necesario examinarlo con más detalle. Supongamos que se considera solamente el orbital híbrido sp^3 de cada átomo B y el orbital 1*s* del átomo H puente. Estos tres orbitales atómicos pueden combinarse en tres orbitales moleculares como muestra la *figura 3-25*. Uno de éstos, ψ_b, es un

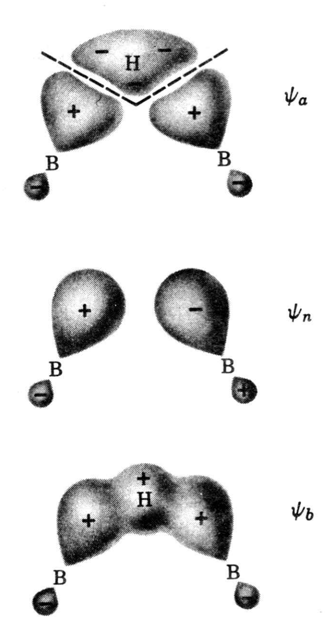


Figura 3-25 *Formación de tres* OM *tricéntricos en un sistema puente* B-H-B.

orbital enlazante, el mismo ya estudiado. Existe también un orbital antienlazante, ψ_a, que tiene un nodo entre cada par de átomos adyacentes. El tercer orbital, ψ_n, tiene los signos de los dos orbitales sp^3 fuera de fase y no puede tener ningún traslape neto con el orbital 1*s*. Se trata de un orbital de *no enlace*.

Puede dibujarse ahora un diagrama de niveles de energía que exprese estos resultados, como en la *figura 3-26*. Situando un par electrónico en el OM enlazante ψ_b, se tiene una descripción completa de la situación enlazante 3*c*-2*e*.

En el caso de $Al_2(CH_3)_6$, 3-VI, el enlace puente 3*c*-2*e* puede descri-

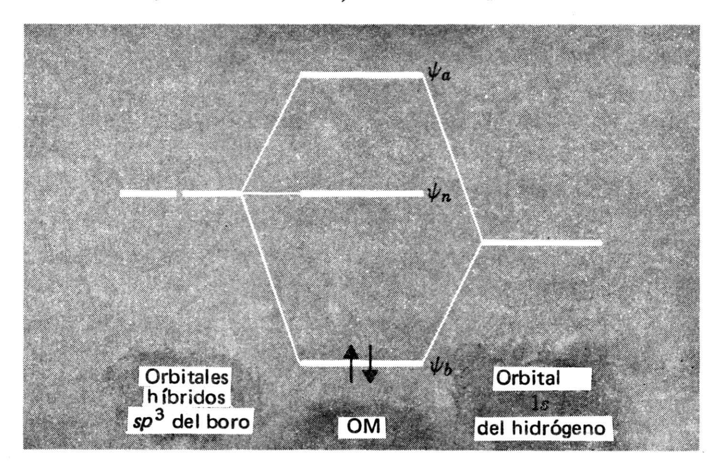


Figura 3-26 *Diagrama de niveles de energía para el enlace puente* B-H-B, *de* 3*c*-2*e*, *en el* B_2H_6.

birse de un modo muy similar. Cada átomo Al suministra orbitales híbridos *sp*^{3} como lo hacían los átomos de boro en el B_2H_6. En lugar del orbital 1*s* del átomo H ahora se tiene al gran lóbulo positivo de un orbital sp^3 del carbono central.

El diagrama de niveles de energía de la *figura 3-26* puede aplicarse asimismo en otros casos. Dicho diagrama puede extenderse para tratar algunos casos de enlace 3*c*-4*e*. En el ion FHF^- simétrico (aunque la mayoría de los enlaces de hidrógeno son más débiles y asimétricos; véase la página 211), cada átomo F proporciona un orbital σ y un par de electrones. Por consiguiente se utiliza una serie de orbitales esencialmente análoga a la que se empleó en el sistema BHB, y es aplicable un diagrama de niveles de energía esencialmente igual al de la *figura 3-26*. No obstante, existen ahora dos pares electrónicos. Uno de ellos ocupa ψ_b y el otro, ψ_n. El par de ψ_n no tiene efecto significativo sobre el enlace porque ψ_n es un orbital de no enlace. El resultado neto es que, también aquí, los ordenes de enlace son de $\frac{1}{2}$.

También debe estudiarse otro tipo de enlace 3*c*-4*e* puesto que es esencial para el estudio de las formas moleculares en la sección próxima. Supongamos que tenemos una serie de tres átomos, B-A-B, más probablemente lineales pero posiblemente angulares en alguna extensión, de manera que el átomo central utiliza un orbital *p* en vez de uno *s*. La situación se muestra en la *figura 3-27a*. Una vez más, es posible la formación de tres orbitales multicéntricos, como se muestra en la *figura 3-27b*. El resultado vuelve a ser muy similar al ya descrito, en el que el átomo central emplea un orbital *s*, formándose los orbitales ψ_b enlazante, ψ_n de no enlace y ψ_a antienlazante y siendo análogo el diagrama de niveles de energía, como se muestra en la *figura 3-27c*.

El resultado interesante, ya en la *figura 3-26* o *figura 3-27* es que incluso si existen dos pares de electrones disponibles, los enlaces A-B tendrán órdenes de solamente $\frac{1}{2}$, puesto que un par electrónico ocupa el orbital de no enlace, ψ_n. Se trata pues de un sistema orbitalmente deficiente más que de uno con deficiencia electrónica. Si en los dos casos el átomo central tuviera un orbital atómico adicional de tipo σ, el sistema sería equivalente al del BeH_2 y podrían haberse formado dos enlaces, cada uno de orden 1.

El enlace multicéntrico puede tener lugar en grandes agrupaciones atómicas. Existen compuestos, por ejemplo, en los que un único ligando monóxido de carbono se sitúa perpendicularmente al centro de una serie triangular de átomos metálicos, como en la *figura 3-28a*. En esos casos, el método más simple y mejor para describir al enlace es el que lo hace en términos del enlace 4*c*-2*e*. Si un orbital de cada átomo metálico se dirige hacia el orbital del CO que posee un par solitario (σ_3 en la *figura 3-13b*) habrá traslapamiento mutuo de los cuatro orbitales, como se muestra en la *figura 3-28b*, y el orbital resultante de cuatro centrcs estará ocupado por el par electrónico inicialmente situado en σ_3 de la molécula de CO.

Figura 3-27 *Formación de orbitales tricéntricos en un sistema* B-A-B *cuando el átomo central utiliza un orbital p. (a) Orbitales atómicos empleados. (b) Formas de los OM formados. (c) Diagrama de niveles de energía que muestra la ocupación de los orbitales para un enlace* 3*c*-4*e*.

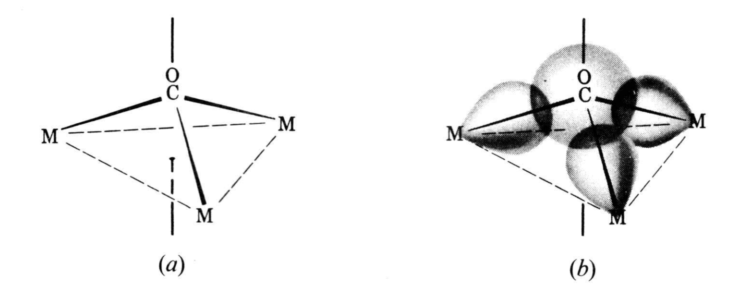


Figura 3-28 *(a) Relación espacial entre un* CO *y tres átomos metálicos que se presenta en algunos compuestos carbonilos metálicos. (b) Traslapamiento de tres orbitales de los átomos metálicos con el orbital* σ_3 *del* CO *(y asimismo, en alguna extensión, la de aquellos entre sí) para formar un orbital de cuatro centros.*

3-10
Formas moleculares

Aunque esta materia incluye a moléculas de todas clases, se restringirá este estudio al caso especialmente importante de moléculas en las que el átomo central A está unido a otros varios átomos, sin que exista enlace entre éstos. Pertenecen a este tipo muchas moléculas comunes e importantes así como iones complejos y por lo tanto resulta útil el disponer de modos sencillos para predecir y correlacionar sus estructuras. Se han propuesto algunas formas superficialmente diferentes para tratar este problema. Ninguna es rigurosa pero cada una tiene su virtud y en muchos casos cualquiera de ellas puede utilizarse para obtener la misma respuesta.

Modelo de repulsión de pares electrónicos del nivel de valencia (VSEPR). Este modelo está basado en la sencilla idea de que los electrones del átomo central A formarán parejas (con spines opuestos) y que dichos pares tenderán a estar tan alejados entre sí como sea posible con el fin de minimizar sus repulsiones electrostáticas mutuas. Algunos o la totalidad de estos pares pueden estar implicados en enlaces con los átomos B, mientras que otros pueden denominarse no-compartidos o pares solitarios. En un primer enfoque se tratarán todos los pares de la misma forma.

En la *figura 3-29* se muestran los resultados relativos a moléculas que contienen de dos a cuatro pares electrónicos. Dos pares adoptan una disposición lineal, tres una triangular y cuatro ocupan los vértices de un tetraedro. En las fórmulas empleadas, E representa un par solitario y A y B representan los átomos. Se ve que las formas angulares del H_2O y SCl_2

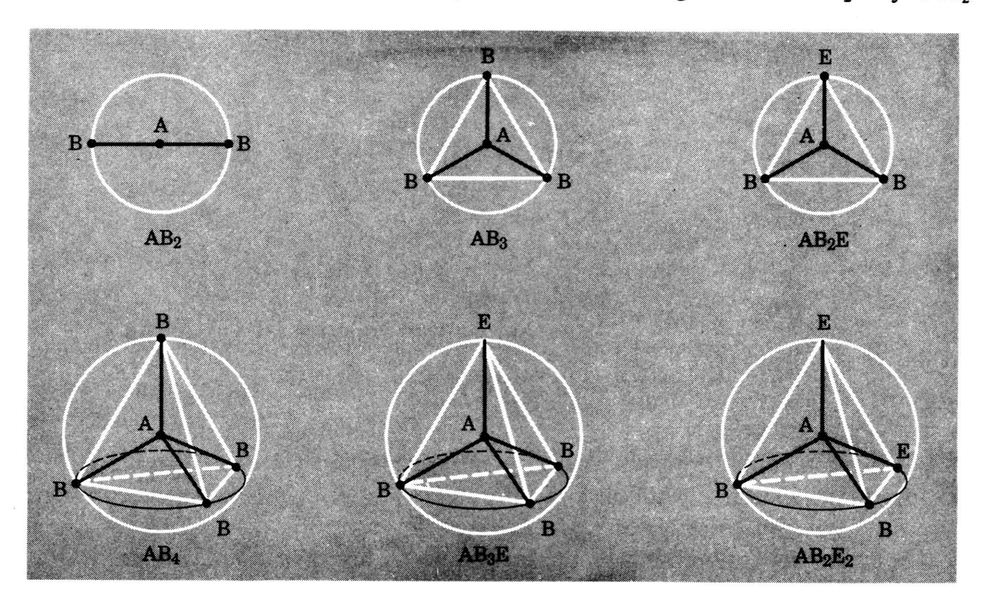


Figura 3-29 *Diagramas que muestran el modo como pueden predecirse las formas moleculares cuando la capa de valencia del átomo central contiene* 2, 3 *o* 4 *pares electrónicos.*

así como las piramidales del NH_3, H_3O^+, PF_3, etc., se predicen sin ninguna ambigüedad.

El modelo puede refinarse estableciendo el postulado físicamente razonable de que los pares no compartidos ocupan más espacio que los compartidos. Esto debe ser cierto, ya que los pares compartidos están atraídos por dos núcleos mientras que los solitarios lo están por uno solo. Esto conduce a la perspectiva de que los ángulos B-A-B serán más pequeños que el valor de un ángulo tetraédrico, puesto que los ángulos E-A-E y E-A-B serán mayores. Esto es, en resumen, lo que se observa en casi todos los casos, como se demuestra con los siguientes ángulos entre enlaces:

H_2O	105°	NH_3	107°
F_2O	102°	PF_3	98°
SCl_2	102°	AsI_3	100°

El modelo puede extenderse rápidamente a casos en los que hay cinco, seis, o más pares electrónicos rodeando al átomo A. Las geometrías estables predichas se relacionan en la tabla 3-1.

La disposición preferida para cinco pares electrónicos es la bipiramidal trigonal (*bpt*), aunque la pirámide cuadrada (*pc*) es sólo algo menos estable (*figura 3-30*). En la práctica, cada molécula AB_5 posee de hecho una estructura **bpt**. En moléculas de tipos AB_4E, AB_3E_2 y AB_2E_3 donde algunos de los pares electrónicos son pares solitarios, se encuentra siempre que éstos se hallan en posiciones ecuatoriales. En la *figura 3-31* se muestran los ejemplos SF_4, BrF_3 y XeF_2.

Tabla 3-1 *Ordenamientos de pares electrónicos predichos en una capa de valencia*

Número de pares	*Poliedros definidos*
Dos	Lineal
Tres	Triángulo equilátero
Cuatro	Teatraedro
Cinco	Bipirámide trigonal, **bpt**
Seis	Octaedro
Siete	Octaedro + 1 vértice adicional
Ocho	Antiprisma cuadrado
Nueve	Prisma trigonal + 3 vértices adicionales sobre los centros de las caras rectangulares

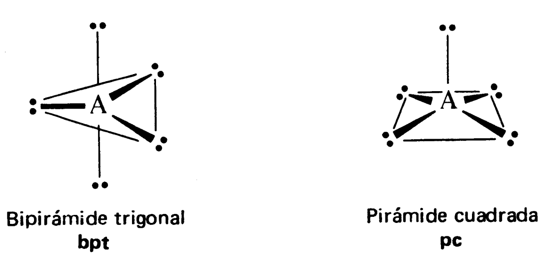


Figura 3-30 *Las dos disposiciones de mayor simetría para cinco pares electrónicos alrededor de un átomo central. La* **bpt** *es algo más estable.*

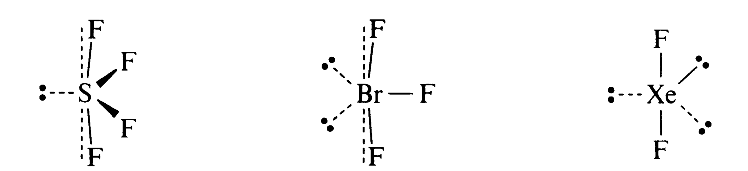


Figura 3-31 *Estructuras de algunas moléculas de los tipos* AB_4E, AB_3E_2 *y* AB_2E_3, *todas ellas basadas en una* **bpt** *con pares solitarios en posiciones ecuatoriales.*

Las moléculas con seis pares electrónicos son generalmente de los tipos AB_6, AB_5E, y AB_4E_2. Las primeras son evidentemente tipos octaédricos ordinarios. Las que pertenecen a los últimos dos tipos tienen configuraciones piramidal cuadrada y cuadrada, respectivamente, como puede observarse para el BrF_5 y XeF_4 en la *figura 3-32*. En el BrF_5, los ángulos F-Br-F son todos menores de 90° ya que, como se dijo antes, el par solitario ocupa más espacio que cada uno de los pares compartidos.

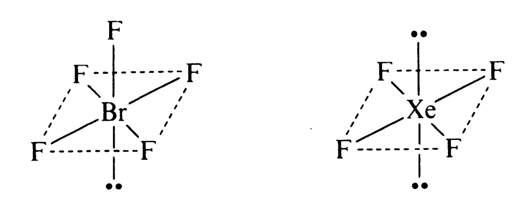


Figura 3-32 *Formas de las moléculas* AB_5E *y* AB_4E_2 *de acuerdo con el modelo VSEPA.*

La hibridación o teoría de valencia dirigida. De acuerdo con este tratamiento, las direcciones de enlace están determinadas por una serie de orbitales híbridos del átomo central que se utilizan para formar enlaces con los átomos de los ligandos y que contienen pares no compartidos. Así, las moléculas AB_2 son lineales debido al uso de orbitales híbridos *sp* lineales. Las moléculas AB_3 y AB_2E serán triangulares equiláteras y angulares, respectivamente, debido al empleo de híbridos sp^2 trigonales. Las moléculas AB_4, AB_3E y AB_2E_2 serán tetraédricas, piramidales y angulares, respectivamente, ya que se utilizan orbitales híbridos sp^3. Por supuesto, estos casos son muy familiares y no implican más de un octete de electrones.

En el caso de moléculas AB_5, AB_4E, AB_3E_2 y AB_2E_3 los híbridos deben incluir ahora orbitales *d* para su formación. Los orbitales híbridos utilizados deben ser evidentemente del tipo sp^3d, pero surge una duda debida a que hay dos de esas series: $sp^3d_{z^2}$ que conduce a una geometría **bpt** y $sp^3d_{x^2-y^2}$, que da como resultado una geometría **pc**. Resulta imposible predecir con certeza cuál de las series dará las moléculas más estables y, por consiguiente la decisión debe tomarse de manera empírica. Como ya se ha observado, todas las moléculas AB_5 cuyas estructuras se conoce, con un máximo de tres excepciones, son **bpt**. Por ello se supone

que los híbridos $sp^3d_z{}^2$ y la geometría **bpt** serán generalmente los apropiados. Una vez efectuada esta suposición, se deduce una correlación congruente de estructuras, de modo análogo a lo realizado en el modelo VSEPR en el que se adoptó la disposición básica **bpt** por una razón diferente. No obstante, la localización preferente de los pares solitarios hacia los orbitales ecuatoriales es de nuevo esencialmente arbitraria.

En las moléculas AB_6 se emplean orbitales híbridos sp^3d^2 octaédricos. Las moléculas AB_5E deben ser, lógicamente, **pc**. No existe razón alguna en la propia teoría de valencia dirigida que demuestre si los pares solitarios de las moléculas AB_4E_2 son *cis* o *trans*. La suposición de que deben ser *trans*, conduce a resultados más consistentes.

Modelo de enlace tricéntrico. Es interesante observar que es posible el empleo de un modelo basado en los orbitales de valencia dirigida pero que *omite* totalmente los orbitales *d*. En las moléculas que contienen solamente dos, tres o cuatro pares electrónicos, se utilizan los híbridos *sp*, sp^2 y sp^3 exactamente igual que antes y los dos modelos son idénticos. Estos son diferentes en todos los casos en que el modelo previo de valencia dirigida emplea uno o más orbitales *d*. Para una molécula AB_4E, tal como SF_4 en la que cinco pares electrónicos se disponen alrededor del átomo A, el razonamiento es el siguiente: El átomo S utiliza sus orbitales p_x y p_y para formar enlaces ordinarios 2*c*-2*e* hacia los dos átomos F "ecuatoriales", pero los átomos F "axiales" se unen únicamente mediante el orbital p_z del azufre. La agrupación casi lineal F-S-F se describe entonces como un sistema de enlace 3*c*-4*e* (véase la sección 3-9). Se supone que el orbital 3*s* del azufre contiene el par electrónico restante, pero éste no interviene mucho en la formación de enlaces. En una molécula del tipo AB_5E (por ej., BrF_5), se supone que el enlace axial A-B es un enlace 2*c*-2*e* que emplea el orbital p_z del átomo A. Los cuatro enlaces A-B restantes se consideran entonces como dos pares de enlaces 3*c*-4*e*, que se forman empleando los orbitales p_x y p_y del átomo A. Una vez más, el par no compartido se sitúa en el orbital *s* del átomo A.

Este sencillo modelo es en general seguro en sus predicciones, resultando por lo tanto de utilidad. Probablemente es una simplificación excesiva el ignorar la totalidad de los orbitales *d*, pero también lo es su inclusión completa en una serie de híbridos como en el modelo previo. La situación real es probablemente intermedia.

3-11
Longitudes de enlace y radio covalente

Si se considera un enlace simple entre átomos iguales, por ejemplo, Cl-Cl, puede definirse el radio covalente de enlace simple del átomo como la mitad de la longitud del enlace. Así, la distancia Cl-Cl, 1,988 Å conduce a un radio covalente de 0,99 Å para el átomo de cloro. De manera similar se obtienen los radios de los átomos restantes (ej., 0,77 para el carbono,

tomando $\frac{1}{2}$ de la longitud de enlace C-C en el diamante). Resulta entonces agradable encontrar que las longitudes de los enlaces heteronucleares pueden predecirse a menudo con gran seguridad. Por ejemplo, a partir de la tabla 3-2 pueden predecirse las longitudes de enlace siguientes, que coinciden bastante bien con los valores medidos dados entre paréntesis:

Tabla 3-2 *Radios covalentes de enlace simple, en angstroms*

H	C	N	O	F
0.28	0.77	0.70	0.66	0.64
	Si	P	S	Cl
	1.17	1.10	1.04	0.99
	Ge	As	Se	Br
	1.22	1.21	1.17	1.14
	Sn	Sb	Te	I
	1.40	1.41	1.37	1.33

C—Si	1.94 (1.87)	P—Cl	2.09 (2.04)
C—Cl	1.76 (1.77)	Cl—Br	2.13 (2.14)

La concordancia no es perfecta, pero tampoco puede esperarse que lo sea, puesto que las propiedades del enlace (incluyendo la longitud) varían algo con el entorno.

Los enlaces múltiples son siempre más cortos que los correspondientes enlaces simples. Este hecho puede observarse en los enlaces entre átomos de nitrógeno:

$$N{\equiv}N\ (1.10\ \text{Å}),\ N{=}N\ (1.25\ \text{Å}),\ N{-}N\ (1.45\ \text{Å})$$

En consecuencia, pueden definirse también los radios de enlace doble y triple. En el caso de los elementos C, N y O que forman la mayoría de los enlaces múltiples, los radios de enlace doble y triple son aproximadamente 0.87 y 0.78 veces el radio de enlace simple, respectivamente.

La hibridación de un átomo afecta su radio covalente; puesto que los orbitales *s* están más contraídos que los *p*, el radio disminuye con el aumento del caracter *s*. En el caso del carbono se obtienen los siguientes radios simples: C(sp^3), 0.77; C(sp^2), 0.73; C(sp), 0.70.

Cuando existe una gran diferencia en las electronegatividades de dos átomos (sección 2-9), la longitud de enlace es usualmente menor que la suma de los radios covalentes, a veces en una considerable cantidad. Así, a partir de la tabla 3-2 deduce que las distancias C-F y Si-F son 1.44 y 1.81 Å, mientras que las distancias reales en el CF_4 y SiF_4 son 1.32 y 1.54 Å. Se cree que el acortamiento observado en el caso del enlace C-F puede atribuirse a la resonancia iónico-covalente, que fortalece y en consecuencia acorta el enlace (en 0.12 Å). En el SiF_4 sólo puede explicarse de este

modo una parte del acortamiento tan pronunciado. Se cree que la mayor parte de éste se debe al enlace *k* entre orbitales *pπ* llenos de flúor y *dπ* vacíos del silicio.

3-12
Empaquetamiento molecular; radios de van der Waals

Cuando las moléculas se agrupan unas con otras en los estados líquido y sólido, su mutua aproximación está limitada por la poca extensión de las fuerzas repulsivas que resultan de traslapamiento de las regiones externas difusas de las nubes electrónicas que rodean a los átomos.

La distancia real independiente a la que pueden situarse dos moléculas cualesquiera, está determinada por la igualdad de las fuerzas de atracción de repulsión. Existen también fuerzas atractivas débiles de poca entidad entre moléculas que se deben a la presencia de dipolos permanentes, dipolodipolo inducido y a las denominadas fuerzas de London. Las últimas proceden de la interacción entre dipolos fluctuantes, cuyo valor en un tiempo medio para cualquier molécula es cero.

En conjunto, todas estas fuerzas de atracción y de repulsión que ni son iónicas ni covalentes se denominan *fuerzas de van der Waals.*

De aquí se deduce que las fuerzas de atracción y de repulsión son de magnitud aproximadamente constante en la gran mayoría de las moléculas y por tanto las distancias entre éstas en las fases condensadas no varían en una gran cantidad. Como resultado, es posible recopilar en una tabla los radios de van der Waals, que dan las distancias internucleares típicas entre los átomos vecinos más próximos en las diversas moléculas en sus fases condensadas. En la tabla 3-3 se relacionan los radios de van der Waals de algunos átomos comunes.

Tabla 3-3 *Radios de van der Waals de átomos no-metálicos (en Å)*

H	1.1–1.3					He	1.40
N	1.5	O	1.40	F	1.35	Ne	1.54
P	1.9	S	1.85	Cl	1.80	Ar	1.92
As	2.0	Se	2.00	Br	1.95	Kr	1.98
Sb	2.2	Te	2.20	I	2.15	Xe	2.18

Radio de un grupo metilo, 2.0 Å
Mitad del espesor de un anillo aromático, 1.85 Å

Los radios de van der Waals son mucho mayores que los radios covalentes y aproximadamente constantes para especies isoelectrónicas. Así, en el Br_2 cristalino, el radio covalente del Br es 1.15 Å, mientras que el radio de van der Waals (la mitad de la distancia intermolecular más corta Br. . .Br) es 1.95 Å. Este último difiere poco de la distancia de empaquetamiento Kr. . .Kr, de 1.98 Å, en el kripton sólido, puesto que el Br, cuando se enlaza con otro átomo, es isoelectrónico con el átomo Kr.

Cuestionario

A

1. ¿Por qué el signo y la magnitud del traslapamiento entre orbitales de átomos adyacentes son buenas indicaciones de si se produce el enlace entre átomos y de la fortaleza de éste?
2. Muestre con dibujos cómo se traslapan un orbital *s*, cada uno de los tres orbitales *p* y cada uno de los cinco orbitales *d* de un átomo con el orbital *s*, uno de los orbitales *p* y dos cualesquiera de los orbitales *d* de otro átomo próximo al primero. Caracterice cada traslape como positivo, negativo o exactamente cero.
3. Dibuje un diagrama de niveles de energía para la interacción de dos átomos, cada uno con un orbital *s*. Muestre cómo se ocuparán los OM si los átomos en cuestión son átomos H y si fuesen átomos He. ¿Qué conclusiones puede deducirse sobre la formación de un enlace en cada caso?
4. Cuando se forma un enlace entre dos átomos, éstos se disponen juntos. ¿Qué es lo que limita su distancia internuclear de manera que no choquen?
5. Establecer las características que definen los OM σ, π y δ.
6. ¿Qué se entiende por un nodo? ¿Y por un plano nodal?
7. ¿De qué modo se define el orden de enlace para una molécula diatómica en la teoría OM?
8. Mostrar con un diagrama de niveles de energía por qué razón la molécula C_2 tiene un orden de enlace de 2 y ningún electrón desapareado, mientras que tiene un estado excitado en el que existen dos electrones desapareados.
9. Mostrar que la estructura electrónica de la molécula NO puede deducirse a partir de la del O_2. Explicar por qué el NO^+ tiene un enlace más fuerte que el propio NO.
10. Cierto o falso: La serie de orbitales de la capa de valencia (2*s*, 2*p*) del N son de mayor energía que los del C. Explicar la razón de su respuesta.
11. Escribir las configuraciones electrónicas para los estados fundamentales y los de valencia de los átomos Be, B, C y N de modo que cada uno forme el máximo número de enlaces 2*c*-2*e* (por pares electrónicos ordinarios).
12. ¿Cuáles son los tres tipos importantes de orbitales híbridos que pueden formarse por un átomo que tiene solamente orbitales *s* y *p* en su capa de valencia? Describir la geometría molecular producida por cada uno de ellos.
13. Establecer la disposición geométrica de enlaces producida por cada una de las series siguientes de orbitales híbridos: dsp^2, d^2sp^3, dsp^3. Establecer de manera explícita en cada caso cuáles son los orbitales *d* y *p* necesarios para cada disposición geométrica.
14. Explicar con detalle utilizando la aproximación OM y la teoría de resonancia por qué los enlaces NO en el NO_3^- tienen un orden de enlace de $1\frac{1}{3}$.
15. ¿Por qué es preferible el uso de los orbitales híbridos al de los orbitales atómicos simples en la formación de enlaces? Dé un ejemplo de su respuesta.
16. ¿Cuál es el significado del término "molécula con deficiencia electrónica"?
17. ¿Por qué el B_2H_6 no posee el mismo tipo de estructura que el C_2H_6? Dibujar la estructura que posee el B_2H_6 y describir la naturaleza de las dos clases existentes de enlaces BH.
18. Utilizando el modelo VSEPR predecir las estructuras de los siguientes iones y moléculas: BeF_2, CH_2, OF_2, PCl_4^+, SO_2, ClF_2^+, BrF_3, BrF_5, SbF_5, ICl_4.

19. Predecir las estructuras de las cinco últimas moléculas e iones de la pregunta 18, utilizando el modelo de enlace tricéntrico.
20. ¿De qué modo y por qué difieren las longitudes de los enlaces simples C-C en el $HCCCH_3$, H_2CCHCH_3 y C_2H_6?
21. ¿Por qué son prácticamente idénticas las distancias Kr. . .Kr y Br. . .Br intermolecular en las formas sólidas de los dos elementos? ¿Cómo podrían esperarse que fuesen las distancias Br. . .Br en el CBr_4 sólido en relación con las distancias anteriores?

B

1. A partir de un diagrama de niveles de energía OM determinar en el caso de la serie diatómica O_2^+, O_2, O_2^-, O_2^{2-} de que modo variarán las fuerzas de los enlaces y cuántos electrones desapareados habría en cada caso.
2. Las entalpías de ionización del H y F son 1299 y 1679 kJ mol^{-1}, respectivamente. Dibujar un diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares para la molécula HF. ¿Qué es lo que indica dicho diagrama sobre la polaridad de la molécula?
3. Dibujar un diagrama de niveles de energía cualitativamente correcto para la molécula CO_2. Mostrar que dicho diagrama explica correctamente la presencia de dobles enlaces.
4. La molécula de ozono es angular y simétrica. Construir un diagrama de niveles de energía para ella y predecir los órdenes de enlace O-O.
5. Considerar nuevamente la molécula O_3 según la aproximación de enlace localizado. ¿Cómo se compara la descripción obtenida con la del tratamiento OM?
6. Dibujar las estructuras contribuyentes principales (similares a las de Kekulé) para la molécula de naftaleno. Existen cuatro enlaces CC no equivalentes en esta molécula. Sobre la base de la imagen de resonancia, ¿cómo se predeciría el orden de enlace de cada una? Suponer que todas las estructuras contribuyentes intervienen de la misma forma en el híbrido de resonancia.

Capítulo 3
Guía de estudio

Objetivos. En un solo capítulo únicamente puede darse una introducción muy breve a esta materia y en un libro de esta naturaleza, el análisis debe ser cualitativo más que matemático. La materia de este capítulo debe considerarse simplemente como un núcleo que debe completarse tanto cuanto sea posible. Al mismo tiempo, la teoría del enlace y la estructura molecular no deben considerarse como fines en sí mismas sino sólo como instrumentos importantes en el entendimiento de las propiedades reales y reacciones de los compuestos químicos.

Lecturas complementarias

Ballhausen, C. J. y Gray, H. B., *Molecular Orbital Theory,* Benjamín, Menlo Park, Calif., 1964.
Cartmell, E. y Fowles, G. W. A., *Valency and Molecular Structure,* 3a. ed., Butterworths, Londres, 1966.
Companion, A., *Chemical Bonding,* McGraw-Hill, Nueva York, 1964.

Coulson, C. A., *Valence,* 2a. ed., Oxford University Press, Nueva York, 1961.
Ferguson, J. E., *Stereochemistry and Bonding in Inorganic Chemistry,* Prentice-Hall, 1974
Gillespie, R. J., *Molecular Geometry,* Van Nostrand Reinhold, Londres, 1972.
Karplus, M. y Porter, R. N., *Atoms and Molecules: An Introduction for Students of Physical Chemistry,* Benjamin, Menlo Park, Calif., 1970.
Pimentel, G. C. y Spratley, R. D., *Chemical Bonding Clarified Through Quantum Mechanics,* Holden-Day, San Francisco, 1969.
Wade, K., *Electron Deficient Compounds,* Thomas Nelson and Sons, Ltd., Londres, 1971.
Wahl, A. C., *"Electron Density Maps", Science, 151,* 961 (1966).

4

sólidos iónicos

4-1
Introducción

Un gran número de sólidos inorgánicos, e incluso algunos orgánicos, pueden considerarse adecuadamente como si estuviesen constituidos por un ordenamiento tridimensional de iones. Este modelo iónico puede desarrollarse con mayor detalle de dos modos principales.

En primer lugar, se supone que la energía de esta ordenación de iones puede obtenerse de la suma de los factores siguientes:

1. Energías de Coulomb (electrostáticas) de atracción y de repulsión

2. Energía de repulsión adicional que resulta de la repulsión entre las densidades electrónicas externas que se traslapan entre sí, pertenecientes a iones adyacentes.

3. Diversos términos de menor energía, principalmente energía de van der Waals y energía vibracional en el punto cero.

El punto importante que se debe considerar es que no se toma en cuenta ninguna explicación explícita del enlace covalente. Es indudable que ello representa una simplificación excesiva en *cada* caso, pero resulta evidente que en muchas sustancias la descripción iónica pura conduce a cálculos bastante seguros de las entalpias de formación de los compuestos. Existe probablemente cierta compensación aproximada, de modo que la energía de enlace covalente, que puede estar realmente presente, surge a expensas de una cantidad casi igual de energía de Coulomb. De este modo, el error implicado en suponer que una forma de energía compensa exactamente a la otra será una aproximación aceptable siempre que la covalencia sea pequeña.

En segundo lugar, si se considera que una sustancia es una ordenación eficientemente compacta de iones, pueden entenderse las características principales de la estructura que adopta. Aparte de la idea cualitativa general de que el empaquetamiento debe aumentar al máximo el número de contactos entre iones de carga opuesta mientras que simultáneamente

debe mantener tan alejados entre sí como sea posible los iones que tienen el mismo signo, son posibles puntos de vista mucho más detallados. Así, determinando en primer lugar una serie de radios de diversos iones, podemos llegar a comprender mediante una combinación de análisis geométrico y electrostático porque, por ejemplo, el CsCl, NaCl y CuCl tienen todos diferentes estructuras.

4-2
Energía reticular del cloruro de sodio
Comenzaremos considerando la manera de calcular la entalpia de formación de un compuesto sólido iónico a partir de un conjunto gaseoso diluido de los iones constituyentes. Para definir, nos referiremos primero a un ejemplo específico, el NaCl. El estudio por rayos X muestra que los átomos están ordenados según indica la *figura 4-1.* Si se supone que los átomos son de hecho iones Na^+ y Cl^-, puede calcularse la energía de la ordenación del modo siguiente. La distancia más corta $Na^+ - Cl^-$ se denomina r_0. La energía electrostática entre dos iones contiguos se determina (véase la sección 1-1e) por la ecuación 4-1, donde e es la carga electrónica en coulombios.

$$E(\text{julios}) = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0} \qquad (\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-2}\ \mathrm{C^2\,m^{-1}\,J^{-1}}) \tag{4-1}$$

Cada ion Na^+ está rodeado por seis iones Cl^- a la distancia r_0 (en metros) resultando un término energético de $6e^2/4\pi\varepsilon_0 r_0$. El entorno siguiente más próximo a un ion Na^+ dado, son 12 iones Na^+ que, por simple trigonometría, están situados a $\sqrt{2r_0}$. Por consiguiente, otro término energético con signo menos, debido a que dicha energía es de repulsión, es $-12e^2/\sqrt{2}r_0 4\pi\varepsilon_0$. Repitiendo este procedimiento, se encuentran términos sucesivos que conducen a la expresión:

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{6e^2}{r_0} - \frac{12e^2}{\sqrt{2}r_0} + \frac{8e^2}{\sqrt{3}r_0} - \frac{6e^2}{2r_0} + \cdots\right) \\ &= \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \cdots\right) \end{aligned} \tag{4-2}$$

Es posible deducir una fórmula general para la serie infinita y encontrar el valor numérico hacia el que converge. Dicho valor es característico de la estructura e independiente del tipo de iones que están presentes. Se le denomina *constante de Madelung,* M_{NaCl}, para la estructura NaCl. Se trata realmente de un número irracional cuyo valor puede darse con tanta precisión como convenga, por ejemplo, 1,747. . ., o bien, 1,747558. . , o aún mejor. Se han calculado constantes de Madelung para muchas estructuras iónicas comunes. Algunas de ellas se relacionan con propósitos ilustrativos en la tabla 4-1. Estas mismas estructuras, *figura 4-1,* se estudiarán más adelante.

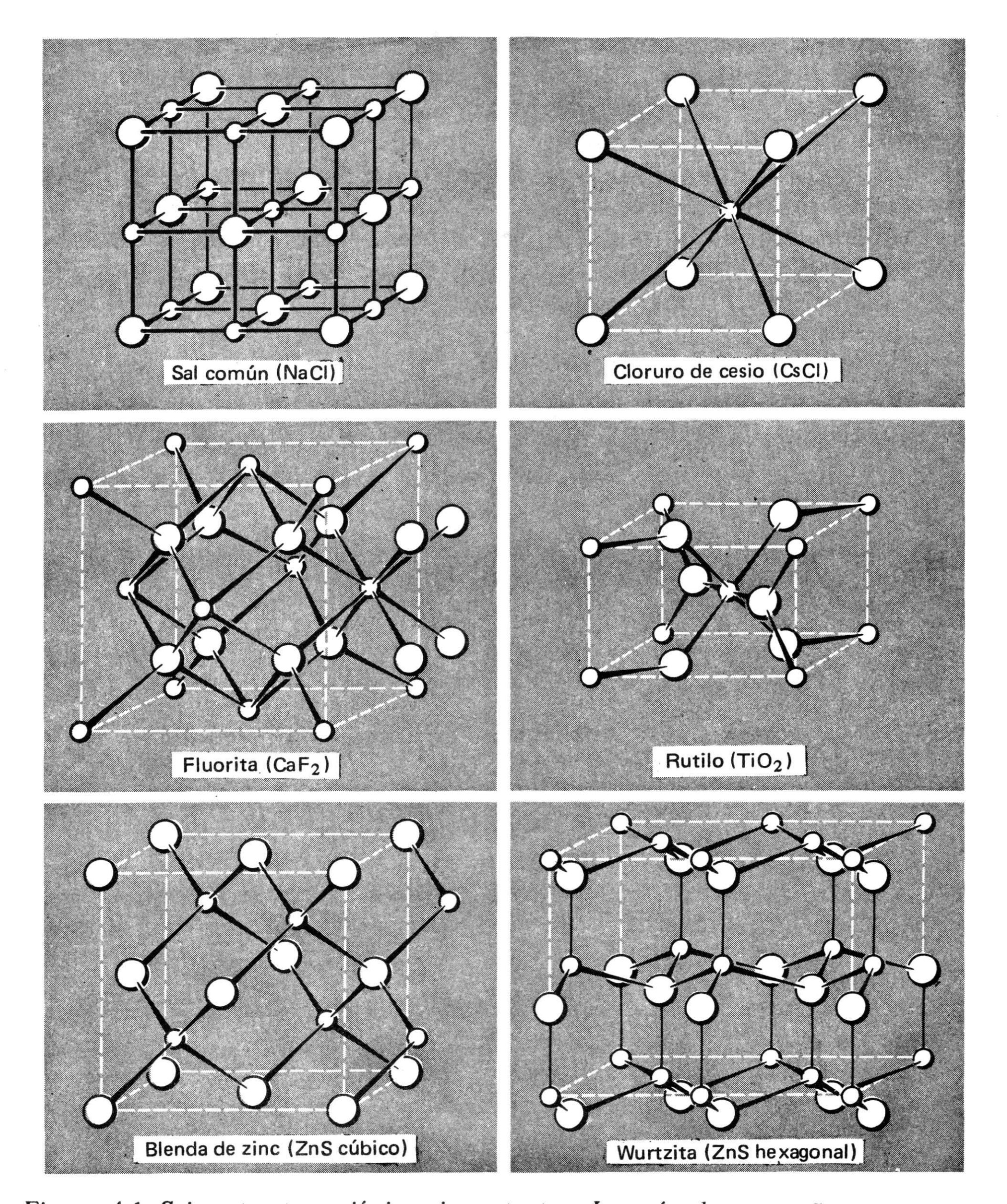


Figura 4-1 *Seis estructuras iónicas importantes. Los círculos pequeños representan cationes metálicos y los grandes indican aniones.*

Tabla 4-1 *Constantes de Madelung para varias estructuras*

Tipo de estructura	*M*
NaCl	1.74756
CsCl	1.76267
CaF_2	5.03878
Blenda de zinc	1.63805
Wurzita	1.64132

Se define una única constante de Madelung solamente para aquellas estructuras en las que todas las razones de vectores interatómicos se fijan mediante la simetría. En el caso de la estructura del rutilo existen dos dimensiones cristalinas que pueden variar independientemente. Hay entonces una constante de Madelung diferente para cada razón de las dos dimensiones independientes.

Cuando se forma un mol (N iones de cada clase, siendo N el número de Avogadro) de cloruro sódico a partir de los iones gaseosos, la energía electrostática total liberada se determina mediante

$$E_e = NM_{\text{NaCl}}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\right) \tag{4-3}$$

Esto es cierto, porque la expresión para la energía electrostática de un ion Cl^- debe ser la misma que la de un ion Na^+. Si sumáramos las energías electrostáticas de las dos clases de iones, el resultado sería dos veces la energía electrostática verdadera ya que cada interacción de toda pareja de iones se habría contado dos veces.

La energía electrostática dada por la ecuación 4-3 no es la energía real liberada en el proceso

$$Na^+(g) + Cl^-(g) = NaCl(s) \tag{4-4}$$

Los iones reales no son esferas rígidas. La separación de equilibrio de Na^+ y Cl^- en el NaCl permanece fija cuando las fuerzas de atracción están exactamente compensadas por las de repulsión. Las fuerzas de atracción son coulombianas y siguen estrictamente la ley $1/r^2$. Las fuerzas de repulsión son más sutiles y obedecen una ley inversa r^n donde $n > 2$ y varía con la naturaleza de los iones particulares. Puede escribirse, de un modo general, que la energía de repulsión total por mol para cualquier valor de r es

$$E_{\text{rep}} = \frac{NB}{r^n}$$

donde B es una constante.

A la distancia de equilibrio, la energía neta U para el proceso (4-4) (empleando ahora signos algebraicos de acuerdo con la convención; véase la sección 1-2c) es

$$U = -NM_{\text{NaCl}}\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\right) + \frac{NB}{r_0^{\,n}} \tag{4-5}$$

Se observa que las fuerzas de atracción producen una contribución exotérmica y las de repulsión, un término endotérmico.

Puede eliminarse ahora la constante B teniendo en cuenta que en el equilibrio, donde $r = r_0$, la energía U es mínima por definición. La derivada de U con respecto a r, calculada para $r = r_0$, debe ser igual a cero. Diferenciando la ecuación 4-5 se obtiene

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} = \frac{NM_{NaCl}e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0^{\,2}} - \frac{nNB}{r_0^{\,n+1}} = 0$$

que puede reordenarse y resolverse para B

$$B = \frac{e^2 M_{NaCl}}{4\pi\varepsilon_0 n} r_0^{\,n-1}$$

Cuando esta expresión para B se sustituye en la ecuación 4-5 se obtiene

$$U = -\frac{NM_{NaCl}e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \qquad (4\text{-}6)$$

A partir de las medidas de compresibilidad*, se calcula que el valor de n para el NaCl es 9,1.

La ecuación 4-6 puede disponerse en la forma apropiada para el cálculo de resultados numéricos, en kJ mol^{-1}, empleando unidades angstroms para r_0:

$$U = -1389 \frac{M_{NaCl}}{r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

e introduciendo valores apropiados de los parámetros se obtiene

$$U = -1389 \frac{1.747}{2.82}\left(1 - \frac{1}{9.1}\right)$$

$$U = -860 + 95 = -765 \text{ kJ mol}^{-1}$$

obsérvese que la energía de repulsión es igual a un 11% de la energía de Coulomb. El resultado neto no es muy sensible al valor exacto de n. Si se hubiera utilizado un valor de n = 10 se habría cometido un error de sólo 9 kJ mol^{-1} que representa un 1,2%.

4-3
Generalización y perfeccionamiento de los cálculos de la energía reticular

Como se ha visto, la constante de Madelung se determina únicamente por la geometría de la estructura. Así, para un caso como el del MgO en el que la estructura es la misma pero cada ion tiene una carga de ±2, la única modificación requerida es la sustitución de $-e^2$ por $(2e)(-2e) = -4e^2$ en el término de la energía coulombiana. De manera general, la ecuación 4-6 llega a ser

* Variación parcial del volumen por variación unidad de presión, esto es, $(\Delta V/V)/P$.

$$U = -\frac{N M_{NaCl} Z^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

para cualquier estructura cuya constante de Madelung sea M con iones de cargas Z^+ y Z^-.

El valor de n para los haluros alcalinos puede calcularse utilizando la media de los números siguientes:

He	5	Kr	10
Ne	7	Xe	12
Ar	9		

donde el símbolo del gas noble indica la configuración electrónica de tipo gas noble del ion. Así, para el LiF se utilizará la media de los valores del He y Ne (5 + 7)/2.

Con objeto de realizar cálculos muy seguros de las energías cristalinas, denominadas a veces energías reticulares, deben introducirse ciertos refinamientos. Los principales son los siguientes:

1. Una expresión cuantizada más precisa para la energía de repulsión.

2. Una corrección para la energía de van der Waals.

3. Una corrección de la "energía del punto cero", energía vibracional presente incluso a 0° K.

Los dos últimos son de signo opuesto y con frecuencia de magnitud similar. Así, un cálculo perfeccionado para el NaCl da como resultado:

energía de Coulomb	−860
energía de repulsión	+99
energía de van der Waals	−13
energía en el punto cero	+8
	−766 kJ mol^{-1}

4-4
Ciclo de Born-Haber

Una prueba para saber si un modelo iónico es una descripción útil de una sustancia tal como el cloruro de sodio, es su capacidad de producir un valor preciso de la entalpia de formación. Nótese que esta prueba no puede realizarse simplemente por medida de la entalpia de la reacción 4-4 o su inversa. Lo primero es posible en principio, pero no resulta factible experimentalmente. Lo último no es posible puesto que el cloruro de sodio no se evapora simplemente a Na^+ y Cl^- sino a NaCl que luego se disocia en sus átomos.

Para manejar el problema de la energía, se utiliza un *ciclo termo-*

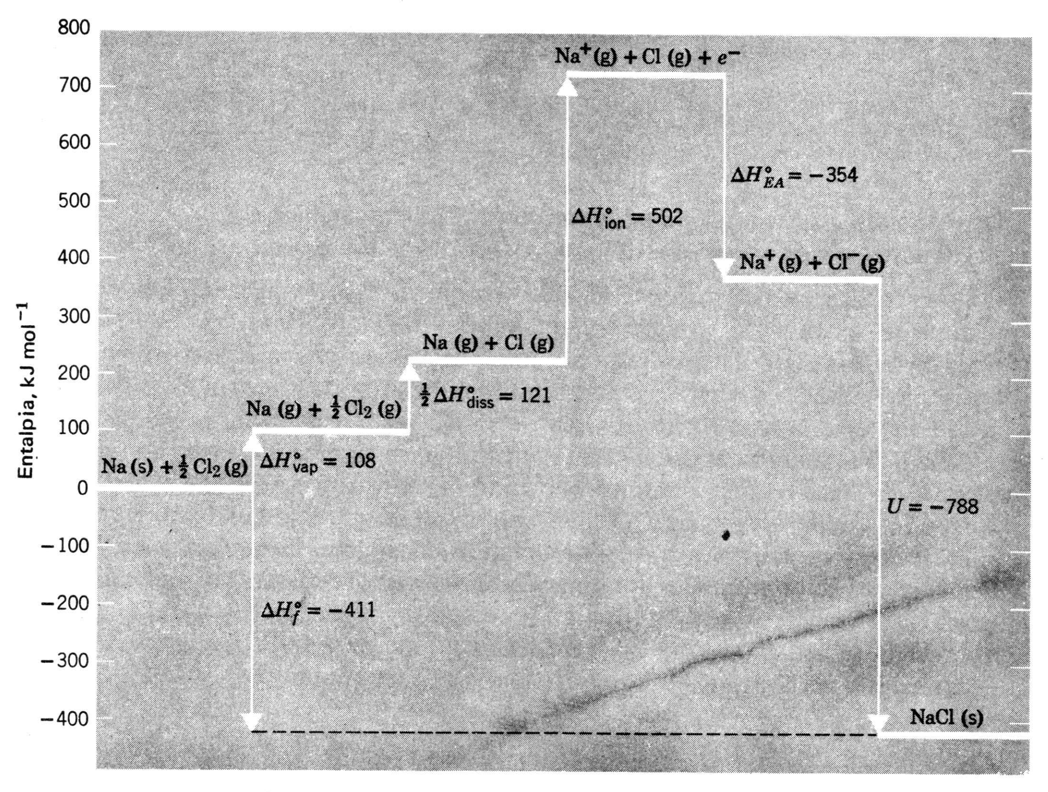


Figura 4-2 *Ciclo de Born-Haber para el* NaCl.

dinámico denominado ciclo de Born-Haber, que se muestra en la *figura 4-2.* La idea básica radica en que la formación de NaCl(s) a partir de los elementos, Na(s) + $\frac{1}{2}$ Cl_2 (g), cuya entalpia, es por definición la entalpia de formación del NaCl(s), puede dividirse en una serie de pasos. Si se suman algebraicamente las entalpia de estas etapas, el resultado debe ser igual a ΔH_f° de acuerdo con la Ley de la Conservación de la Energía, la Primera Ley de la Termodinámica. De este modo se obtiene la ecuación

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{\text{vap}}^\circ + \tfrac{1}{2}\,\Delta H_{\text{diss}}^\circ + \Delta H_{EA}^\circ + \Delta H_{\text{ion}}^\circ + U \tag{4-8}$$

en la que los términos de entalpia son el de evaporación del sodio, (ΔH_{vap}°), el de disociación del Cl_2 (g) en átomos gaseosos (ΔH_{diss}°), el de unión electrónica al Cl(g) para dar Cl^-(g) (ΔH_{EA}°), el de ionización del Na(g) a Na^+(g) + *e* (ΔH_{ion}) y el de formación de NaCl(s) a partir de los iones gaseosos (*U*).

De modo más general, puede calcularse una cualquiera de estas energías si se conoen todas las restantes. En el caso del NaCl se han medido todas las entalpias de la ecuación 4-7 de forma independiente a excepción de *U.* Por tanto, puede realizarse la siguiente suma:

$$
\begin{array}{rl}
\Delta H_f^\circ & -411 \\
-\Delta H_{\text{vap}}^\circ & -108 \\
-\tfrac{1}{2}\,\Delta H_{\text{diss}}^\circ & = -121 \\
-\Delta H_{\text{EA}}^\circ & 354 \\
-\Delta H_{\text{ion}}^\circ & -502 \\
\hline
U & = -788 \text{ kJ mol}^{-1}
\end{array}
$$

Este resultado está muy próximo (dentro del 2.7%) al valor de U calculado utilizando el modelo iónico perfeccionado (−766 kJ mol^{-1}). En la práctica, cálculos aún más precisos dan como resultado un valor que concuerda en menos de un 1%. Esta buena concordancia soporta (pero no demuestra) la idea de que el modelo iónico para el NaCl resulta útil.

Con frecuencia, el ciclo de Born-Haber o uno similar se emplea de manera diferente. Si se supone que la U calculada por el modelo iónico es correcta, puede utilizarse el ciclo para obtener cualquier otro término energético. Por ejemplo, no existe un método adecuado directo para medir la entalpia de formación del ion CN^- gaseoso. A partir de un ciclo de Born-Haber para el NaCN, donde se dispone de todos los valores de las entalpias restantes y se ha calculado U, se encuentra que ΔH_f para $CN^-(g)$ es de 29 kJ mol^{-1}.

4-5
Radios iónicos

De un modo similar en principio al que se empleó para el cálculo de radios covalentes, es posible la asignación de radios a los iones. Se supone que la distancia internuclear, d, entre dos iones de una estructura iónica, es igual a la suma de los radios de los iones:

$$d = r^+ + r^-$$

Comparando las distancias de compuestos diferentes que poseen un ion en común, puede demostrarse en primer lugar que los radios de los iones son sustancialmente constantes. Por ejemplo, la diferencia entre los radios de los iones K^+ y Na^+ puede evaluarse en cuatro haluros diferentes:

$$
\begin{aligned}
r_{K^+} - r_{Na^+} &= d_{KF} - d_{NaF} = 0.35 \text{ Å} \\
&= d_{KCl} - d_{NaCl} = 0.33 \text{ Å} \\
&= d_{KBr} - d_{NaBr} = 0.32 \text{ Å} \\
&= d_{KI} - d_{NaI} = 0.30 \text{ Å}
\end{aligned}
$$

En la práctica, la tendencia aparente cuando aumenta el tamaño del ion haluro, es un efecto real que puede entenderse en términos de consideraciones de empaquetamiento, pero este punto se discutirá más adelante. Basta con decir que si $r_K^+ - r_{Na}^+$ es muy constante, es razonable suponer que r_K^+ y r_{Na}^+ también son muy constantes.

Resulta fácil el resolver series amplias de sumas y diferencias de radios

Tabla 4-2 *Algunos radios iónicos, en angtroms*[a]

Elementos de los grupos principales:

										H^-	2.08
Li^+	0.60	Be^{2+}	0.31								
								O^{2-}	1.40	F^-	1:35
Na^+	0.96	Mg^{2+}	0.65	Al^{3+}	0.50			S^{2-}	1.84	Cl^-	1.81
K^+	1.33	Ca^{2+}	0.99	Ga^{3+}	0.62			Se^{2-}	1.98	Br^-	1.95
Rb^+	1.48	Sr^{2+}	1.13	In^{3+}	0.81	Sn^{4+}	0.71	Te^{2-}	2.21	I^-	2.16
Cs^+	1.69	Ba^{2+}	1.35	Tl^{3+}	0.95	Pb^{4+}	0.84	Pb^{2+}	1.21		

Iones de los metales de transición:[b]

Ti^{4+}	0.68	Fe^{3+}	0.53	Mn^{2+}	0.80
Zr^{4+}	0.80	Cr^{3+}	0.55	Fe^{2+}	0.75
Ce^{4+}	1.01			Co^{2+}	0.72
				Ni^{2+}	0.69

Otros:

Zn^{2+}	0.74
Cd^{2+}	0.97
Hg^{2+}	1.10

[a] Estos son los denominados radios de Pauling, que se han calculado empleando la suposición esencial explicada en el texto pero incorporando algunas pequeñas correcciones adicionales.

[b] Los radios de los iones lantánidos y actínidos se estudian en los capítulos 26 y 27.

iónicos. De este modo pueden determinarse los radios de todos los iones, con tal de que pueda calcularse el radio real de un ion cualquiera. Este problema no tiene solución definida pero Pauling propuso una solución práctica, concretamente que para dos iones con la misma configuración de gas noble, esto es, Na^+ y F^-, la razón de los radios debería ser inversamente proporcional a la razón de las cargas nucleares experimentadas por los electrones más externos. Estas cargas "efectivas" pueden calcularse utilizando las constantes de apantallamiento empíricas desarrolladas por Slater. De acuerdo con las reglas de Slater, un electrón situado en la segunda capa principal completa está apantallado por todos los restantes electrones hasta el extremo de que experimenta una carga nuclear 4.15 unidades menor que la real.

En el caso del Na^+ con una carga nuclear real de 11, la carga efectiva es 11.0 − 4.15 = 6.85. En consecuencia, de acuerdo con la proposición de Pauling:

$$\frac{r_{Na^+}}{r_{F^-}} = \frac{4.85}{6.85} = 0.71$$

Puesto que la distancia interiónica en el NaF es 2.31 Å, tendremos

$$r_{Na^+} + r_{F^-} = 2.31$$

que junto a la ecuación para la razón, conduce a

$$r_{F^-} = 1.35$$
$$r_{Na^+} = 0.96$$

De esta manera básica se han deducido los radios iónicos de la tabla 4-2.

4-6
Estructuras cristalinas iónicas

La *figura 4-1* muestra seis de las estructuras más importantes formadas por sustancias esencialmente iónicas. La característica común cualitativa de todas estas estructuras radica en que los iones están empaquetados, de modo que son máximos los contactos entre los que tienen cargas opuestas mientras que se minimizan las repulsiones entre aquellos que tienen la misma carga. Desde un punto de vista tridimensional, los iones de carga opuesta se alternan. Los vecinos más próximos a un ion dado son iones de carga opuesta a la de éste. No obstante, esta idea cualitativa no explica por sí sola todas las características que pueden observarse en la *figura 4-1.* Para compuestos de tipo AB pueden verse cuatro tipos de estructuras. Se considerarán primero las de NaCl y CsCl. La diferencia entre ellas radica en que la estructura NaCl cada catión tiene seis uniones en su entorno más próximo, mientras que en la estructura CsCl cada catión está rodeado por

ocho aniones. Se dice que los *números de coordinación* de los cationes son 6 y 8, respectivamente. En los dos casos de las estructuras blenda de zinc y wurzita, el catión tiene un número de coordinación de sólo 4. Nuevamente, en compuestos de tipo AB_2 existe una estructura, fluorita, en la que el número de coordinación es 4 y otra, rutilo, en la que es 6. ¿Por qué un compuesto determinado AB o AB_2 adopta una de estas estructuras y no la otra?

La respuesta está parcialmente basada en la consideración de los tamaños relativos de los iones. Los aniones casi siempre son mayores que los cationes, puesto que el exceso neto de carga nuclear de los cationes hace que se contraigan sus nubes electrónicas mientras que el exceso de carga negativa sobre los aniones origina la expansión de las nubes electrónicas. La ordenación óptima debería permitir la proximidad de un número máximo de iones con carga opuesta sin comprimir mucho los iones próximos de la misma carga. Por lo tanto, mientras mayor sea la razón de tamaño catión a anión, sería más grande –y de hecho lo es– el número de coordinación del catión. Por esta causa, el ion relativamente grande Cs^+ se rodea de ocho iones Cl^-, mientras que el Na^+ más pequeño se rodea solamente de seis.

Es posible considerar esta idea de manera semicuantitativa, encontrando para cada estructura aquella razón, r^-/r^+, para la que los aniones se tocan exactamente entre sí mientras hacen contacto con el catión, situación ésta que puede denominarse de empaquetamiento perfecto. Para la estructura CsCl, las relaciones geométricas importantes son las siguientes:

1. Los aniones definen un cubo de longitud de arista *a*.

2. La distancia catión a anión es igual a la mitad de la longitud ($a\sqrt{3}$) de la diagonal del poliedro cubo.

Por consiguiente en el empaquetamiento perfecto

$$2r^- = a$$

$$r^+ + r^- = \frac{\sqrt{3}}{2}a$$

Estas ecuaciones se satisfacen por valores cualesquiera de r^+ *y* r^-, de modo que

$$r^-/r^+ = 1.37$$

Análogamente, se encuentra que el empaquetamiento perfecto requiere que $r^-/r^+ = 2{,}44$ para el número de coordinación 6 octaédrico y 4,44 para el número de coordinación 4 tetraédrico.

Debe puntualizarse, sin embargo, que el análisis anterior basado en los tamaños iónicos es sólo una parte de la descripción. Dicho análisis se emplea mejor en compuestos que sean lo más verdaderamente iónicos, esto

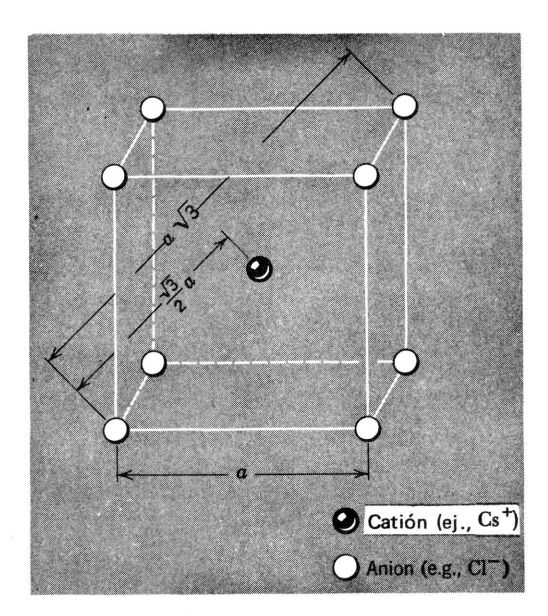


Figura 4-3 *Diagrama que muestra las relaciones geométricas en la estructura tipo* CsCl.

es, haluros alcalinos y alcalinotérreos, óxidos y sulfuros; pero incluso algunos de éstos concuerdan con las predicciones basadas únicamente en la razón de radios. En compuestos en los que los iones son altamente polarizables [por ejemplo, compuestos cuprosos y de zinc] los números de coordinación son con frecuencia menores que los previstos.

En el caso en que el catión es muy pequeño respecto al anión ($r^-/r^+ \gg$ 4,44), será imposible lograr un buen contacto catión-anión incluso cuando los contactos anión-anión sean muy estrechos. Por ello las sales iónicas de este tipo son relativamente inestables. En esta situación están las sales de pequeños cationes como Li^+, $Be^{2+}_,$ Al^{3+} y Mg^{2+} con grandes aniones poliatómicos (ejemplo, ClO_4^- $CO_3{}^{2-}$, NO_3^-, O_2^-) o incluso aniones monoatómicos tales como Cl_4^-, Br^- y I^-. Las consecuencias de este hecho son de tres clases.

1. En algunos casos, los compuestos anhidros son inestables respecto a los hidratos en los que los cationes están rodeados de moléculas de agua. Así, el $Mg(ClO_4)_2$ es un poderoso absorbente del agua y el perclorato de litio forma un hidrato estable, $LiClO_4 \circ 3H_2O$, mientras que otros percloratos de metales alcalinos no los forman.

2. En otros casos, el resultado de un mal empaquetamiento es la inestabilidad térmica, de modo que un anión poliatómico grande se descompone dando como resultado uno más pequeño que puede empaquetarse mejor con el catión pequeño. Ejemplos de este caso son

$$Li_2CO_3 \longrightarrow Li_2O + CO_2$$
$$2NaO_2 \longrightarrow Na_2O + \tfrac{3}{2}O_2$$
$$4Be(NO_3)_2 \longrightarrow Be_4O(NO_3)_6 + N_2O_4 + \tfrac{1}{2}O_2$$

3. Las relaciones de solubilidad están relacionadas con el punto (1). Así, el $LiClO_4$ es unas diez veces más solubles que el $NaClO_4$ y éste, a su vez, unas 10^3 veces más soluble que el $KClO_4$, $RbClO_4$ y $CsClO_4$. Esta tendencia es sólo parcial porque las entalpias de solvatación de los cationes disminuyen cuando éstos aumentan de tamaño, pero esto se intensifica por el hecho de que el pobre empaquetamiento de los pequeños cationes Li^+ y Na^+ con los grandes iones ClO_4^- disminuye la estabilidad intrínseca de los cristales.

4-7
Estructuras de empaquetamiento compacto aniónico

Muchos compuestos iónicos, en particular aquellos en los que los cationes son pequeños respecto a los aniones, poseen estructuras basadas en el *empaquetamiento compacto* de los aniones esféricos, ocupando los cationes una o más series de intersticios. La estructura NaCl pertenece realmente a esta clase aunque este hecho no resulta útil ordinariamente para estudiar.

En la *figura 4-4* se muestra un empaquetamiento compacto de esferas en una sola capa. El modelo obtenido es una ordenación de triángulos equiláteros contiguos. Reuniendo capas de este tipo se logra el empaquetamiento compacto en tres dimensiones. La *figura 4-5a,* en la que el modelo está representado únicamente por los centros de las esferas y las líneas que los relacionan entre sí, se muestra el modo como esto se realiza, de manera que las esferas de cada capa se sitúen en las depresiones que se forman entre las esferas de la otra capa.

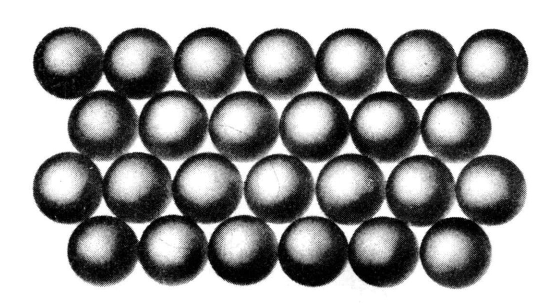


Figura 4-4 *Empaquetamiento compacto de esferas en una capa sencilla.*

El hecho más importante que se observa en la *figura 4-5a* es que las esferas de una capa (1) cubren solamente *la mitad* de las depresiones de la otra (2); por lo tanto, cuando se añade una tercera capa (3) puede hacerse de dos modos distintos. Las esferas de la capa 3 pueden situarse directamente encima de las de la 1, situación que hace que las capas primera y tercera sean equivalentes. El modelo resultante puede denominarse en consecuencia ABA. Si este modelo se repite, esto es, las esferas de la cuarta capa se sitúan sobre las de la segunda, y así sucesivamente, el modelo completo es ABABABA ... Se le denomina *empaquetamiento*

hexagonal compacto (ehc), porque el conjunto completo conserva la simetría hexagonal de cada capa.

Cuando se añade la tercera capa, puede situarse como se muestra en la *figura 4-5b,* esto es, sobre las depresiones de la primera capa no cubiertas por las esferas de la segunda. Este modelo puede describirse como ABC. Si se repite indefinidamente, ABCABCABCA. . ., resulta el *empaquetamiento cúbico compacto (ecc),* llamado así no porque se destruya el modelo hexagonal, sino porque se forma un ordenamiento cúbico. Esta situación puede reconocerse situando un cubo sobre un vértice con una diagonal poliédrica vertical. Si a continuación se sitúa una esfera en cada vértice y en el centro de cada cara, puede verse que las porciones de capas de empaquetamiento compacto se sitúan en planos horizontales, como se indica en la *figura 4-6.*

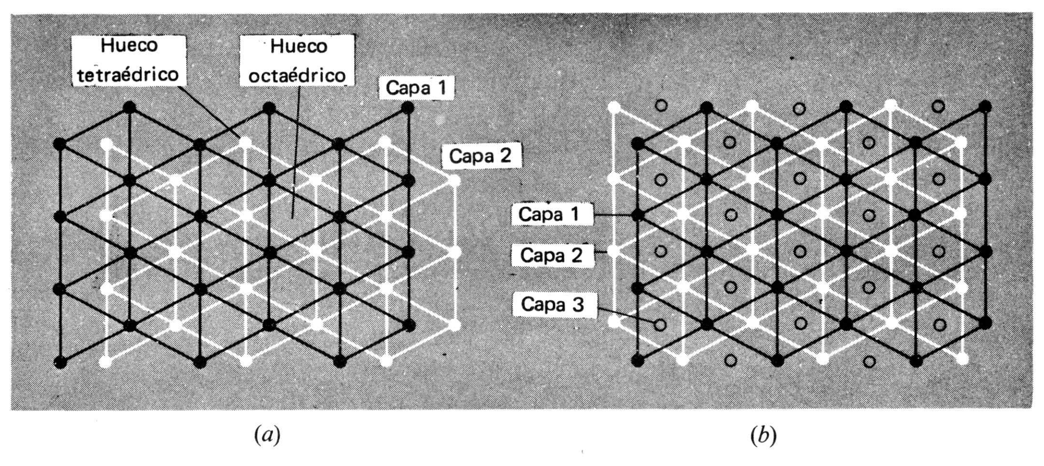


Figura 4-5 *(a) Diagrama que muestra el modo como pueden agruparse dos capas de empaquetamiento compacto, de manera que se formen simultáneamente entre ellas huecos tetraédricos y octaédricos. (b) Diagrama que muestra tres capas de empaquetamiento compacto agrupadas de modo que ninguna pareja de ellas resulten superpuestas. El resultado es la disposición de empaquetamiento cúbico compacto (ecc)* ABC.

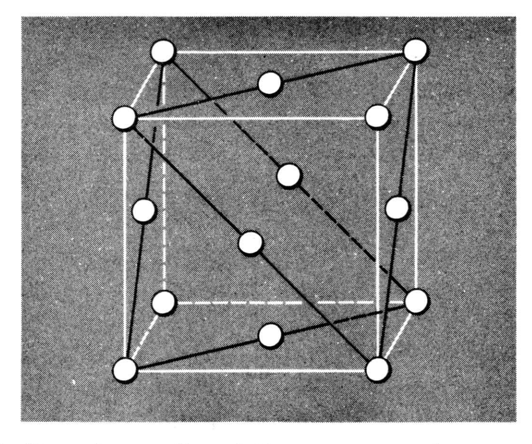


Figura 4-6 *Vista de una disposición ecc que resalta su simetría cúbica.*

Por supuesto, son posibles formas de empaquetamiento compacto aleatorio, ABACBCACB. . ., etc., pero sólo se realizan en raras ocasiones.

En la *figura 4-5a* puede verse que existen dos tipos de intersticios entre dos capas de una estructura de empaquetamiento compacto: octaédricos y tetraédricos. Dichos intersticios están ocupados por los cationes en muchas estructuras de haluros y óxidos. Un ejemplo de esto es la estructura CdI_2, *figura 4-7,* adoptada por numerosos compuestos MX_2. Los aniones se disponen en *ehc* y los iones metálicos ocupan huecos octaédricos pero sólo en capas alternas. El $CdCl_2$ tiene una disposición aniónica de *ecc* con capas alternas de huecos octaédricos también ocupados. La estructura NaCl está relacionada con la $CdCl_2$ por ocupamiento de los huecos octaédricos

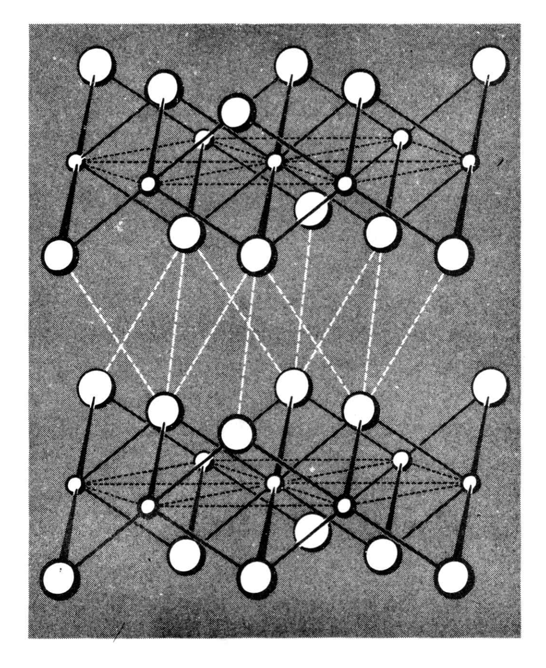


Figura 4-7 *Parte de la estructura* CdI_2. *Las esferas pequeñas representan cationes metálicos.*

de todas las capas. En la estructura BI_3, adoptada por muchos compuestos MX_3, las capas alternas de huecos octaédricos de la disposición *ecc* están ocupadas por cationes en sus dos terceras partes.

El corindón, forma α del Al_2O_3, posee una disposición de iones óxido *ehc* con $\frac{2}{3}$de los huecos octaédricos ocupados, pero no en forma de capas. Muchos otros compuestos M_2O_3, como Fe_2O_3, V_2O_3 y Rh_2O_3 adoptan esta importante estructura.

4-8
Oxidos metálicos mixtos

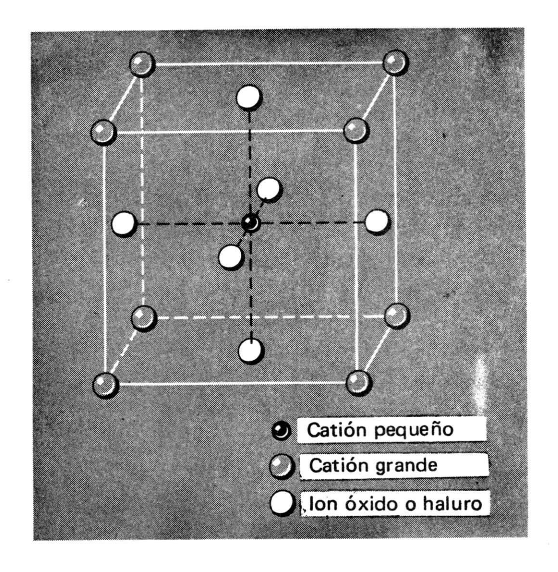
Existe un gran número de óxidos metálicos de gran importancia técnica y científica que son esencialmente sustancias iónicas. Muchos de ellos contie-

nen dos o más clases diferentes de iones metálicos. Dichos compuestos tienden a adoptar una estructura de entre algunas básicas generales, cuyos nombres se derivan del primer compuesto —o de uno importante— que posee dicha estructura.

Estructura espinela. La espinela, $MgAl_2O_4$, es un mineral. Su estructura está basada en un ordenamiento *ecc* de iones óxido, con iones Mg^{2+} situados en una serie de huecos tetraédricos e iones Al^{3+} en una de huecos octaédricos. Muchas sustancias de los tipos $M^{2+}M^{3+}{}_2O_4$, $M^{4+}M^{2+}{}_2O_4$ y $M^{6+}M^{+4}O^2$ tienen esta estructura. La mayoría de los cationes altamente cargados tienden a ocupar los huecos octaédricos, de modo que en los compuestos $M^{4+}M^{2+}{}_2O^4$, dichos huecos están ocupados por todos los iones M^{4+} y la mitad de los M^{2+}.

Estructura ilmenita. La ilmenita es el mineral $FeTiO_3$. Su estructura está muy relacionada con la del corindón, excepto en el hecho de que los cationes son de dos clases. En la ilmenita los cationes son Fe^{2+} y Ti^{4+}, pero muchas sustancias con estructura ilmenita tienen cationes con cargas de (+1, +5), o bien, (+3, +3).

Estructura perovskita. La perovskita es el mineral $CaTiO_3$. Su estructura, que se presenta en la *figura 4-8,* está basada en un ordenamiento *ecc* de iones óxido conjuntamente con cationes grandes similares en tamaño a dicho ion. Los cationes más pequeños se sitúan en huecos octaédricos formados completamente por iones óxido. Una vez más, las cargas individuales de los cationes no son tan importantes si su suma es + 6. Muchos fluoruros con cationes de tamaños dispares, tales como el $KZnF_3$, adoptan esta estructura.



Cuestionario

A

1. ¿Cuáles son las dos contribuciones principales a la energía cohesiva de un sólido iónico?
2. El modelo iónico puro rechaza la posibilidad de cualquier enlace covalente. ¿Resulta esto estrictamente correcto o se trata solamente de una aproximación útil?
3. ¿Qué es la constante de Madelung?
4. ¿Por qué el NaCl y el MgO tienen la misma constante de Madelung?
5. En la expresión de Born de la energía de repulsión no coulombiana, r^n está situado en el numerador. ¿Cierto o falso?
6. ¿Cuál es el intervalo en que se encuentran generalmente los valores de n en la expresión de Born?
7. Utilizando el mismo esquema de la *figura 4-2* mostrar que el ciclo de Born-Haber serviría igualmente para el CrN. Escribir la ecuación ajustada de cada paso.
8. Enunciar en palabras la idea básica propuesta por Pauling para calcular la razón de radios de un par catión/anión.
9. ¿Qué es el número de coordinación?
10. ¿Por qué estamos generalmente más interesados en el número de coordinación del catión en lugar del correspondiente al anión?
11. Describir una capa de empaquetamiento compacto de átomos o iones esféricos.
12. Mostrar con un dibujo la razón por la que hay dos modos diferentes de colocar tres de dichas capas.
13. Explicar la diferencia entre empaquetamiento hexagonal compacto y cúbico compacto.
14. ¿Qué es el corindón? Describir su estructura.
15. ¿Qué es la estructura ilmenita, en especial en cuanto a su relación con .. estructura del corindón?
16. ¿Cómo se denomina el mineral de fórmula $MgAl_2O_4$? Describir su estructura. ¿Cuáles son las cargas catiónicas además de 2+, 3+ y 4+ que pueden presentarse en los óxidos mixtos de esta estructura?
17. Para que tenga lugar la estructura perovskita ($CaTiO_3$) ¿Qué debe ser cierto en cuanto a los tamaños de los cationes?

B

1. El kripton cristaliza con una estructura de empaquetamiento cúbico compacto y tiene una densidad de 3,5 g cm^{-3}. ¿Cuál es el diámetro del átomo de kripton?
2. Considérese un ordenamiento lineal de cationes y aniones alternantes. Calcular la constante de Madelung con un error inferior al 1%.
3. Mostrar un tipo de ciclo termodinámico de Born-Haber a partir del cual pueda calcularse la entalpia de la reacción $NH_3(g) + H^+(g) = NH_4^+(g)$. Sugerencia: considerar como punto de partida la reacción $NH_3(g) + HCl(g) = NH_4Cl(g)$.
4. Utilizando el mismo argumento debido a Pauling que se empleó para calcular los radios de los iones Na^+ y F^-, calcular los de Mg^{2+} y O^{2-}, sabiendo que la

arista de la celda unidad del MgO (que tiene estructura NaCl) es 4,21 Å. Comparar los resultados obtenidos con los de la tabla 4-2.

5. ¿Cuál es el número de coordinación de cada átomo en la estructura de empaquetamiento hexagonal compacto?
6. Como se ha visto, el MgO tiene estructura NaCl con una celda unidad cuya arista es de 4,21 Å. Utilizando el ciclo de Born-Haber calcular la entalpia de unión electrónica para la formación de $O^{2-}(g)$ a partir de O(g). Los datos adicionales necesarios (en kJ mol^{-1}) son: ΔH_f^o del MgO(s) = –801,7; ΔH_{vap} del Mg = 150,2: ΔH_{diss} del O_2 = 497,4; $\Delta H_{ion}^{(1)} + \Delta H_{ion}^{(2)}$ del Mg = 2188,1.
7. Empleando los radios del Mg^{2+} y F^- decidir si es probable que tenga lugar una estructura con iones Mg^{2+} con coordinación 4, 6 u 8.
8. En fase de vapor, el fluoruro de litio tiende a dimerizarse a una estructura plana. Suponiendo que la distancia Li-F es la misma en el monómero, LiF, y en el dímero $(LiF)_2$, concretamente 1,55 Å, y considerando solamente energías electrostáticas y energías de repulsión de Born, calcular la entalpia de dimerización por mol de dímero. (Respuesta: 438,2 kJ mol^{-1}).
9. ¿Por qué se piensa que el valor de n en la expresión de repulsión de Born puede calcularse a partir de los datos de compresibilidad?
10. Demostrar que el valor de r^-/r^+ en la estructura de empaquetamiento perfecto de la wurzita es igual a 4,44.

Guía de estudio

Lecturas complementarias

Adams, D. M., *Inorganic Solids,* John Wiley and Sons, 1974.
Dasent, W. E., *Inorganic Energetics,* Penguin Books, 1970.
Galasso, F. S., *Structure and Properties of Inorganic Solids,* Pergamon Press, 1970.
Greenwood, N. N., *Ionic Crystals, Lattice Defects and Non-Stoichiometry,* Butterworths, 1968.
Hannay, N. B., *Solid-State Chemistry,* Prentice-Hall, 1967.
Krebs, H., *Fundamentals of Inorganic Crystal Chemistry,* McGraw-Hill, 1968.
Wells, A. F., *Structural Inorganic Chemistry,* 3a. Ed., Oxford University Press, 1962.

5

la química de los aniones

5-1
Introducción

Hasta ahora hemos estudiado el enlace covalente y algunas de las características de los compuestos iónicos simples, esto es, compuestos que constan principalmente de cationes monoatómicos, por ejemplo, Na^+ o Ca^{2+}, y aniones monoatómicos, tales como F^- u O^{2-}. No obstante, la mayor parte de la química inorgánica se relaciona con sustancias iónicas de tipos más complicados. En éstas, ya sea el catión, el anión, o ambos a la vez, son especies poliatómicas en las que existen enlaces y relaciones estereoquímicas bastante análogas a las de las especies poliatómicas sin carga llamadas moléculas.

En los dos próximos capítulos se consideran con más detalle las propiedades de los aniones y cationes, con particular aunque no exclusiva referencia a los miembros poliatómicos más complejos de cada grupo. La química de los cationes se denomina generalmente *química de coordinación* y se analiza en el próximo capítulo. Aquí se perfilarán las propiedades generales de los aniones así como la química específica de algunos de los más importantes.

Un término que debe definirse aquí de modo preliminar, aunque la materia se tratará con detalle en el capítulo 6, es el de *ligandos.* Cuando un anión (u otro grupo) se halla enlazado a un ion metálico se denomina ligando.

Los aniones pueden clasificarse como sigue.

1. Aniones simples, como O^{2-}, F^-, o CN^-.

2. Oxoaniones discretos, como NO_3^- o SO_4^{2-}.

3. Oxoaniones poliméricos, como silicatos, boratos o fosfatos condensados.

4. Aniones haluro complejos, por ejemplo, TaF_6^- y complejos, aniónicos que contienen aniones polibásicos como oxalato, por ejemplo, $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$.

Algunos de estos, como el ion óxido, O^{2-}, o la mayoría de los aniones silicato, pueden existir solamente en estado sólido. Otros como el ion cloruro, Cl^-, pueden existir también en solución acuosa. Además, algunos elementos que forman aniones, principalmente los halógenos, O y S, pueden unirse a otros elementos por enlaces covalentes, como en el PCl_3, CS_2 o NO_2.

En el capítulo 6 se analizan aniones más complicados como ditiocarbamato, $R_2NCS_2^-$, o acetilacetonato, $CH_3COCHCOCH_3^-$, que se presentan principalmente en los compuestos de coordinación. También se describen separadamente, puesto que constituyen una clase bastante diferente de compuestos, todos aquellos que contienen carbaniones, como CH_3^-, $C_6H_5^-$, o $C_5H_5^-$ (capítulo 29). Los aniones hidruro, H^-, o hidruro complejos, tales como BH_4^- y AlH_4^- se tratan también de manera más apropiada en forma separada (capítulos 9, 12 y 13). Estudiaremos en primer lugar las clases de aniones más extensas, importantes y variadas, que son las de aquellos que contienen oxígeno.

ANIONES QUE CONTIENEN OXIGENO

5-2
Los iones óxido e hidróxido

En el capítulo 4 se estudió la naturaleza de algunas redes importantes de óxidos. Iones discretos O^{2-} existen en muchos óxidos pero el ion no puede encontrarse en soluciones acuosas debido a la reacción de hidrólisis

$$O^{2-}(s) + H_2O = 2OH^-(aq) \qquad K > 10^{22}$$

Por lo tanto, sólo son inertes en el agua los óxidos iónicos insolubles en este medio. Los óxidos iónicos se comportan como *anhídridos básicos.* Cuando son insolubles en agua, se disuelven normalmente en ácidos diluidos, por ejemplo,

$$MgO(s) + 2H^+(aq) \longrightarrow Mg^{2+}(aq) + H_2O$$

En algunos casos, siendo uno de ellos el MgO, la calcinación a alta temperatura da como resultado un material muy inerte, bastante resistente al ataque de los ácidos.

Los óxidos covalentes de los no metales poseen usualmente carácter ácido, disolviéndose en el agua para formar disoluciones de ácidos. Los óxidos insolubles de algunos metales menos electropositivos de esta clase se disuelven generalmente en las bases. Así,

$$N_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2H^+(aq) + 2NO_3^-(aq)$$

$$Sb_2O_5(s) + 2OH^- + 5H_2O \longrightarrow 2Sb(OH)_6^-$$

Los óxidos básicos y ácidos se combinarán con frecuencia directamente para formar sales, como

$$Na_2O + SiO_2 \xrightarrow{\text{Fusión}} Na_2SiO_3$$

Oxidos anfotéricos. Estos compuestos se comportan como bases en presencia de ácidos fuertes y como ácidos frente a bases fuertes,

$$ZnO + 2H^+(aq) \longrightarrow Zn^{2+} + H_2O$$

$$ZnO + 2OH^- + H_2O \longrightarrow Zn(OH)_4{}^{2-}$$

Existen otros óxidos, algunos de ellos relativamente inertes, que no se disuelven en ácidos ni en bases, por ejemplo, (N_2O, CO y MnO_2; cuando el MnO_2 (o PbO_2) reacciona con los ácidos, por ejemplo, HCl concentrado, se trata de una reacción redox y no ácido-base, formándose Mn^{2+} y Cl_2.

Hay también muchos óxidos iónicos que no son estequiométricos y existe una química extensa sobre óxidos metálicos mixtos. Cuando un elemento forma varios óxidos, el óxido que contiene el elemento en el estado de oxidación formal más elevado es el más ácido, por ejemplo, CrO, básico; Cr_2O_3, anfotérico; y CrO_3, totalmente ácido.

El ion hidróxido. Iones discretos OH^- existen solamente en los hidróxidos de los elementos más electropositivos tales como Na o Ba. La solución en el agua de un material iónico de esta clase da como resultado la formación de iones metálicos hidratados e iones hidróxido:

$$M^+OH^-(s) + nH_2O \longrightarrow M^+(aq) + OH^-(aq)$$

y la sustancia es una base fuerte. En el caso límite de un enlace muy covalente M-O, la disociación tendrá lugar de modo diferente:

$$MOH + nH_2O \rightleftharpoons MO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

y la sustancia debe considerarse ácida. Los hidróxidos anfotéricos son aquellos en los que existe la posibilidad de ambas clases de disociación, estando una de ellas favorecida por la presencia de un ácido fuerte:

$$M{-}O{-}H + H^+ = M^+ + H_2O$$

y la otra por una base fuerte:

$$M{-}O{-}H + OH^- = MO^- + H_2O$$

porque la formación de agua resulta así altamente favorecida, esto es

$$H^+ + OH^- = H_2O \qquad K_{25^\circ} = 10^{14}$$

Análogamente, las reacciones de hidrólisis de muchos iones metálicos pueden escribirse así

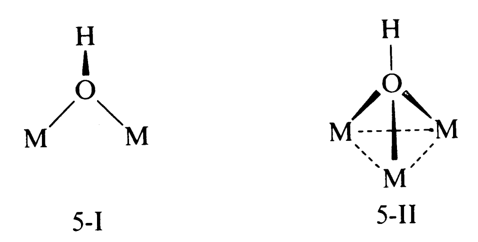
$$M^{n+} + H_2O = (MOH)^{(n-1)+} + H^+$$

Sin embargo, puesto que esos iones están coordinados por moléculas de H_2O, una ecuación más real es

$$M(H_2O)_x^{n+} = [M(H_2O)_{x-1}(OH)]^{(n-1)+} + H^+$$

Mientras mayor sea la carga positiva del metal, mayor será el carácter ácido de los átomos de hidrógeno de las moléculas de agua coordinadas.

El ion OH^- es capaz de formar puentes entre iones metálicos. Así, existen diversos compuestos de metales de transición y otros metales que contienen puentes de OH entre pares de átomos metálicos, como se indica en (5-I). Aunque éstos son los más comunes, existen también grupos hidroxi triplemente enlazados como puentes (5-II). La formación de puentes



hidroxi tiene lugar en una primera etapa de la precipitación de óxidos metálicos hidratados. En el caso del Fe^{3+}, la precipitación del $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ —que suele escribirse incorrectamente, $Fe(OH)_3$— tiene lugar en los pasos siguientes, por adición de OH^-:

$$\underset{pH < 0}{[Fe(H_2O)_6]^{3+}} \longrightarrow \underset{0 < pH < 2}{[Fe(H_2O)_5OH]^{2+}}$$

$$\longrightarrow \underset{\sim 2 < pH < \sim 3}{[(H_2O)_4Fe(OH)_2Fe(H_2O)_4]^{4+}}$$

$$\longrightarrow \underset{\sim 3 < pH < \sim 5}{Fe_2O_3 \cdot xH_2O \quad \text{coloidal}}$$

$$\longrightarrow \underset{pH \sim 5}{Fe_2O_3 \cdot nH_2O \text{ ppdo}}$$

Obsérvese que muchos hidróxidos son realmente óxidos hidratados; en ellos no existen iones hidróxido en la red cristalina.

Los iones *alcóxido,* OR^-, son similares al ion OH^-. En general, se trata de bases aún más fuertes que se hidrolizan rápidamente por el agua:

$$OR^- + H_2O = OH^- + ROH$$

Se conocen muchos *alcóxidos* análogos formalmente a los hidróxidos, por ejemplo, $Ti(OH)_4$ y $Ti(OR)_4$. En general son polímeros, debido a la existencia de grupos OR puentes.

5-3
Oxoaniones mononucleares

Los oxoaniones discretos se forman principalmente por los elementos

B	C	N		
	Si	P	S	Cl
		As	Se	Br
			Te	I

y los metales de transición

V	Cr	Mn	Fe
	Mo	Tc	Ru
	W	Re	Os

Algunos oxoiones pueden unirse mediante enlace covalente en compuestos como carbonato de etileno,

```
H₂C—O
 |     \
 |      C—O
 |     /
H₂C—O
```

y sulfato de dimetilo $O_2S(OCH_3)_2$. También pueden actuar como ligandos en compuestos complejos.

Oxoácidos del carbono. En la página 298 se estudia la relación entre el CO_2 y el "ácido carbónico", H_2CO_3. Los dos iones, carbonato, CO_3^{2-}, y bicarbonato, HCO_3^-, existen en sólidos iónicos cristalinos y en disoluciones alcalinas o neutras. En la naturaleza existen muchos carbonatos, algunos de gran importancia, como la caliza, $CaCO_3$.

Estos iones son planos (5-III, 5-IV). Debido al enlace π deslocalizado (sección 3-6), las longitudes de enlace en el CO_3^{2-} son iguales y los ángulos de enlace son de 120°.

5-III 5-IV 5-V 5-VI

Las disoluciones de carbonatos solubles, tales como las de los de metales alcalinos, son alcalinas como resultado de la hidrólisis

$$CO_3^{2-} + H_2O = HCO_3^- + OH^-$$

y, por lo tanto, la precipitación mediante disoluciones de carbonato sódico de otros carbonatos insolubles, en particular los de los metales de transición, puede dar como resultado productos contaminados con hidróxido.

Exceptuando a las sales de los metales alcalinos, Tl^+ y NH_4^+, los carbonatos son usualmente muy poco solubles en agua. De manera similar a otros oxoaniones que se estudian a continuación, el carbonato puede actuar como ligando, por ejemplo en el $[Co(NH_3)_5CO_3]^{2+}$, formando un enlace (5-V) o dos enlaces (5-VI) con el catión.

Oxalato. El $C_2O_4^{2-}$ produce sales insolubles con iones + 2 tales como el Cu^{2+}. Es frecuente encontrar a este ion como ligando, formando normalmente dos enlaces con el mismo catión, como ocurre en el $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$, pero también puede actuar como puente.

Carboxilatos. Los aniones carboxilato pueden comportarse como ligandos de diversas maneras, todas ellas diferentes del comportamiento iónico como por ejemplo el del acetato sódico. Las posibilidades principales son las 5-VII a 5-IX. El tipo estructural que se muestra en 5-VIII es bastante frecuente y tiene lugar en el $Na[UO_2(RCO_2)_3]$/. El puente simétrico (5-IX) se encuentra en los carboxilatos binucleares $M_2(COOR)_4$ de Cu^{II}, Cr^{II}, Mo^{II} y Rh^{II} en los que se forman cuatro puentes carboxilato.

5-VII 5-VIII 5-IX

Oxoaniones del nitrógeno. El nitrito, NO_2^-, se presenta normalmente como anión solo en el $NaNO_2$ o KNO_2. Dicho ion puede actuar como ligando de varios modos diferentes (5-X, 5-XI y 5-XII):

5-X 5-XI 5-XII

pudiendo deducirse la presencia de una forma determinada a partir del espectro de infrarrojo. Por último, existen las formas tautómeras, *nitrito,* M-ONO, y *nitro,* M-NO_2. Estos tautómeros se presentan en compuestos orgánicos; el primer ejemplo inorgánico fue descubierto por S.M. Jorgensen en 1894 cuando aisló los compuestos $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$ y $[CO(NH_3)_5NO_2]Cl_2$. El isómero nitro es siempre el más estable.

Nitratos. Los nitratos se forman disolviendo los metales, óxidos o hidróxidos en HNO_3. Las sales cristalinas con frecuencia están hidratadas y son solubles en agua. Los nitratos de metales alcalinos forman nitritos por calentamiento fuerte; otros, se descomponen en óxidos metálicos, agua y óxidos de nitrógeno.

Como ocurría con el nitrito, el nitrato puede unirse de diversas formas en los complejos, 5-XIII a 5-XVI. La estructura simétrica (5-XVI) es bastante común. El ion nitrato es un ligando relativamente débil en disoluciones acuosas pero cationes de carga +3 o mayor resultan complejados con frecuencia en disolución como MNO_3^{2+}.

5-XIII 5-XIV 5-XV 5-XVI

Oxoaniones del fósforo. Existe un gran número de estos iones, siendo los más importantes los de P^V, derivados del ácido tribásico *ácido ortofosfórico,* H_3PO_4 o O = $P(OH)_3$. Los ortofosfatos poseen grupos PO_4 tetraédricos. Se conocen los fosfatos PO_4^{3-}, HPO_4^{2-} y $H_2PO_4^-$ de la mayoría de los iones metálicos. Algunos son de importancia práctica, como por ejemplo, el fosfato amónico en los fertilizantes, los fosfatos alcalinos como tampones en análisis, y otros. Los minerales naturales del fósforo son todos ellos ortofosfatos, siendo el principal el *fluorapatito,* $Ca_9(PO_4)_6 \cdot CaF_2$. Los hidroxoapatitos, parcialmente carbonatados, forman la parte mineral de los dientes.

La precipitación de fosfatos insolubles desde soluciones 3-6 M de ácido nítrico es una característica de los iones +4 de Ce, Th, Zr y U.

Los fosfatos también forman complejos en solución acuosa con muchos de los iones metálicos.

Arseniatos. Los arseniatos se parecen generalmente a los fosfatos y las sales son a menudo isomorfas. Sin embargo, el *antimonio* se diferencia porque forma antimoniatos cristalinos del tipo $KSb(OH)_6$.

Oxoaniones del azufre. Los aniones comunes son el piramidal sulfito, $SO_3{}^{2-}$, bisulfito, SO_3H^-, y los tetraédricos sulfato, $SO_4{}^{2-}$, y bisulfato, SO_4H^- (XVII-XX). El ion sulfato forma muchos complejos en los que puede coordinarse al iòn metálico a través de un átomo de oxígeno (5-XXI), de dos átomos de oxígeno (5-XXII), o puede actuar como puente entre dos átomos metálicos (5-XXIII).

5-XVII 5-XVIII 5-XIX 5-XX

5-XXI 5-XXII 5-XXIII

Seleniatos. En general son similares a las sales de $SO_4{}^{2-}$ o SO_4H^- y a menudo son isomorfos con ellas. Los *teluratos* son invariablemente octaédricos como en el $Hg_3\ TeO_6$, $K[TeO(OH)_5]\cdot H_2O$, considerándose al ácido de procedencia como $Te(OH)_6$.

Oxoaniones de los halógenos

Cloratos, bromatos y iodatos. Estos iones piramidales, $XO_3{}^-$, se conocen casi exclusivamente en las sales de los metales alcalinos.

Los iodatos de los iones +4, Ce, Zr, Hf, Th, etc., pueden precipitarse desde HNO_3 6 *M* y proporcionan una separación útil de estos elementos.

Iones perhalato, $XO_4{}^-$. El más importante es el ion perclorato, $ClO_4{}^-$. Este ion forma sales solubles virtualmente con todos los iones metálicos excepto con los iones alcalinos mayores, K^+, Rb^+ y Cs^+. A menudo se emplea para precipitar sales de otros cationes + 1 grandes, por ejemplo $[Cr\,en_2\,Cl_2]^+$ pero es muy poco aconsejable para iones organometálicos tales como $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Fe^+$, ya que estos compuestos son con frecuencia y de manera traicionera explosivos. Resulta más seguro el empleo de iones $CF_3SO_3{}^-$, $BF_4{}^-$ o $PF_6{}^-$. El ion perclorato posee sólo una pequeña tendencia a actuar como ligando y se emplea a menudo para reducir al mínimo la formación de complejos. No obstante, tiene cierta capacidad para coordinar y se conocen algunos percloratos complejos.

El ion perbromato es una curiosidad de laboratorio. Los periodatos son de dos tipos: IO_4^- tetraédrico y las especies octaédricas $IO_2(OH)_4^-$ y $IO_3(OH)_3^{2-}$. Los perbromatos y los periodatos son importantes sobre todo como oxidantes.

Oxoaniones de los metales de transición. Los oxoaniones tetraédricos MO_4^{n-} se forman por los iones V^V, Cr^{VI}, Mo^{VI}, W^{VI}, Mn^{VI}, Mn^{VII}, Tc^{VII}, Re^{VII}, Fe^{VIII}, Ru^{VIII} y Os^{VIII} y pueden existir en disoluciones y en sales cristalinas, no resultando de utilidad general como aniones. Los mejor conocidos son el permanganato, MnO_4^- y el cromato, CrO_4^{2-}, iones que se emplean ampliamente no como aniones sino como oxidantes. Su química se considerará en otra parte, con los elementos adecuados.

5-4
Oxoaniones polinucleares

Los oxoaniones que se acaban de estudiar tienen 2, 3 o 4 átomos de oxígeno unidos a un átomo central para dar un anión discreto. Sin embargo, es posible que uno o más de estos átomos de oxígeno estén compartidos entre dos átomos resultando un ion con un oxígeno puente. Un ejemplo del tipo más simple es el dicromato (5-XXIV), formado por acidificación del CrO_4^-.

$$\left[O_3Cr{-}O{-}CrO_3 \right]^{2-}$$

1.78 Å; 131°; 1.61 Å

5-XXIV

Silicatos y boratos. Los silicatos se construyen sobre la base de la compartición de átomos de oxígeno por unidades SiO_4 tetraédricas. Los boratos, que son bastante similares, se forman a partir del BO_3 planar o menos comúnmente desde unidades BO_4 tetraédricas. La unión de esas unidades puede producir pequeños grupos como $O_3SiOSiO_3^{6-}$ o $O_2BOBO_2^{4-}$. Sin embargo, también pueden formarse estructuras cíclicas (5-XXV), de cadena indefinida (5-XXVI) y laminares por compartición adecuada de oxígeno, y sus estructuras de importancia fundamental en los silicatos. Las

Anión de tipo anillo
$Si_3O_9^{6-}$
5-XXV

Anión de cadena indefinida (piroxeno)
$(SiO_3^{2-})_n$
5-XXVI

cargas de los aniones pueden determinarse fácilmente considerándolos como si se derivaran de ácidos en los que los átomos de oxígeno que *no* participan en la compartición llevasen una carga negativa, como si se formaran a partir de un grupo $-OH$ por pérdida de H^+.

En la *figura 5-1* se muestra una lámina indefinida de unidades SiO_4 tetraédricamente dispuestas en un retículo bidimensional. La estequiometría es $(Si_2O_5{}^{2-})_n$.

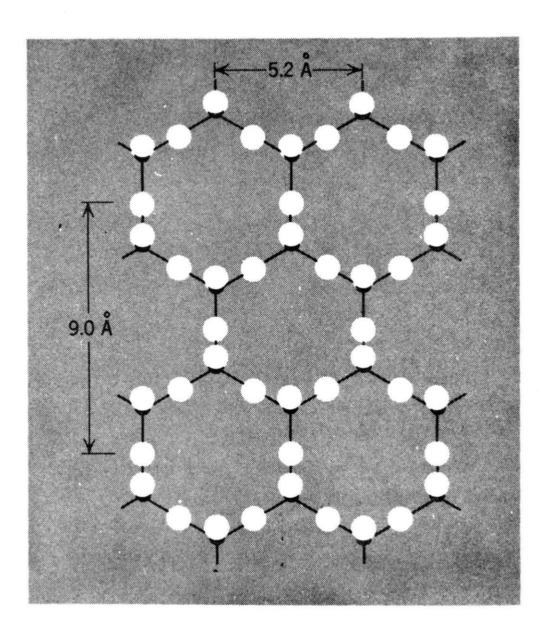


Figura 5-1 *Disposición hexagonal de tetraedros enlazados* SiO_4, *que da como resultado una lámina infinita de composición* $(Si_2O_5{}^{2-})_n$ • = Si, O = O.

En las estructuras de tipo silicato o borato, tienen poca importancia relativa la naturaleza específica de los cationes o incluso sus cargas, siempre que la carga positiva total sea equivalente a la carga negativa total. Así en la estructura piroxeno que se presenta en muchos minerales, puede tenerse $MgSiO_3$, $CaMg(SiO_3)_2$, $LiAl(SiO_3)_2$, y así sucesivamente. Los cationes se sitúan entre las cadenas, de manera que su identidad específica tiene muy poca importancia en la estructura, con tal de que la carga positiva requerida haya sido satisfecha. Análogamente, en aniones laminares, los cationes se sitúan *entre* las láminas. Podría esperarse que esas sustancias se exfoliaran fácilmente y se encuentra que esto ocurre así en las *micas*, que son silicatos laminares.

La extensión final de este proceso hasta completar la compartición de todos los oxígenos de cada tetraedro conduce, por supuesto, a la estructura de la *sílice,* SiO_2 (página 310). Sin embargo, si algunos de los "iones" Si^{4+} originales se sustituyen por Al^{3+}, el armazón debe tener carga negativa —y un número adecuado de iones positivos se distribuye entonces por la red cristalina para mantener la neutralidad. Estos *minerales tridimensionales* son los *aluminosilicatos*, entre los que se encuentran los silicatos minerales naturales más variados, extendidos y útiles. Pueden fabricarse

muchos aluminosilicatos sintéticos, y algunos se manufacturan industrialmente para usarlos, como cambiadores iónicos (cuando están húmedos) y como "tamices moleculares" (cuando están secos).

Entre los aluminosilicatos tridimensionales más importantes están las *zeolitas*. Su principal característica es la apertura del armazón $[(Al,Si)O_2]_n$ *(figuras 5-2 y 5-3)*. La composición es siempre del tipo $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]\cdot zH_2O$ donde n es la carga del catión metálico, M^{n+}, que es usualmente Na^+, K^+ o Ca^{2+}, y z es el número de moles de agua de hidratación, que es altamente variable. La apertura de estas estructuras origina la formación de canales y cavidades de tamaños diferentes que oscilan entre 2 y 11 Å de diámetro. De este modo pueden quedar atrapadas en los huecos moléculas de tamaños adecuados, siendo esta propiedad la que hace posible su empleo como absorbentes selectivos. Esas zeolitas se denominan "tamices moleculares".

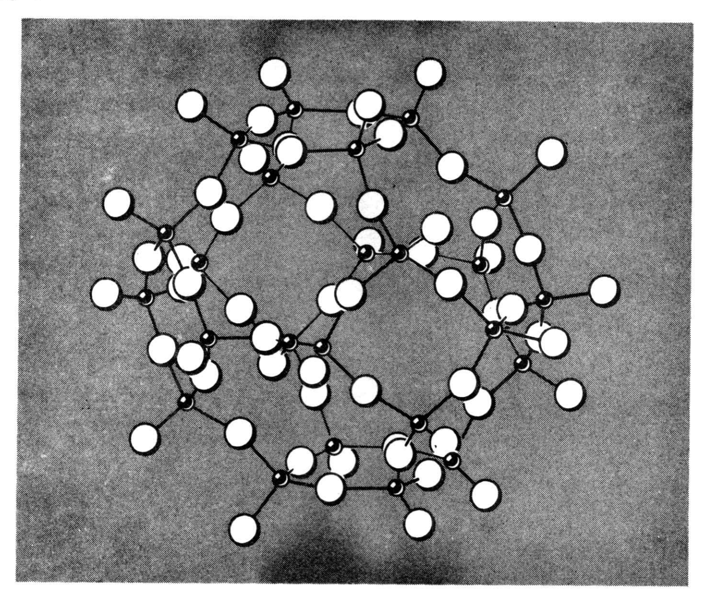


Figura 5-2 *Disposición de tetraedros* AlO_4 y SiO_4 *que muestra la cavidad cúbico-octaédrica en algunas zeolitas y feldespatoides. Los ● representan* Si *o* Al.

Estos compuestos se utilizan también como soportes de metales o complejos metálicos empleados en reacciones catalíticas heterogéneas. Las zeolitas utilizadas son principalmente sintéticas. Por ejemplo, la cristalización lenta bajo condiciones rigurosamente controladas de un gel de aluminosilicato sódico de composición adecuada, da como resultado el compuesto cristalino $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}]\cdot 27H_2O$. Esta forma hidratada puede utilizarse como cambiador catiónico en disolución básica. En el hidrato, todas las cavidades contienen moléculas de agua. En el estado anhidro, obtenido por calentamiento a vacío a 350°, las mismas cavidades pueden ocuparse por otras moléculas puestas en contacto previo con la zeolita, con tal de que tales moléculas sean capaces de pasar a través de las aperturas que conectan las cavidades. Las moléculas situadas en el interior de las cavidades

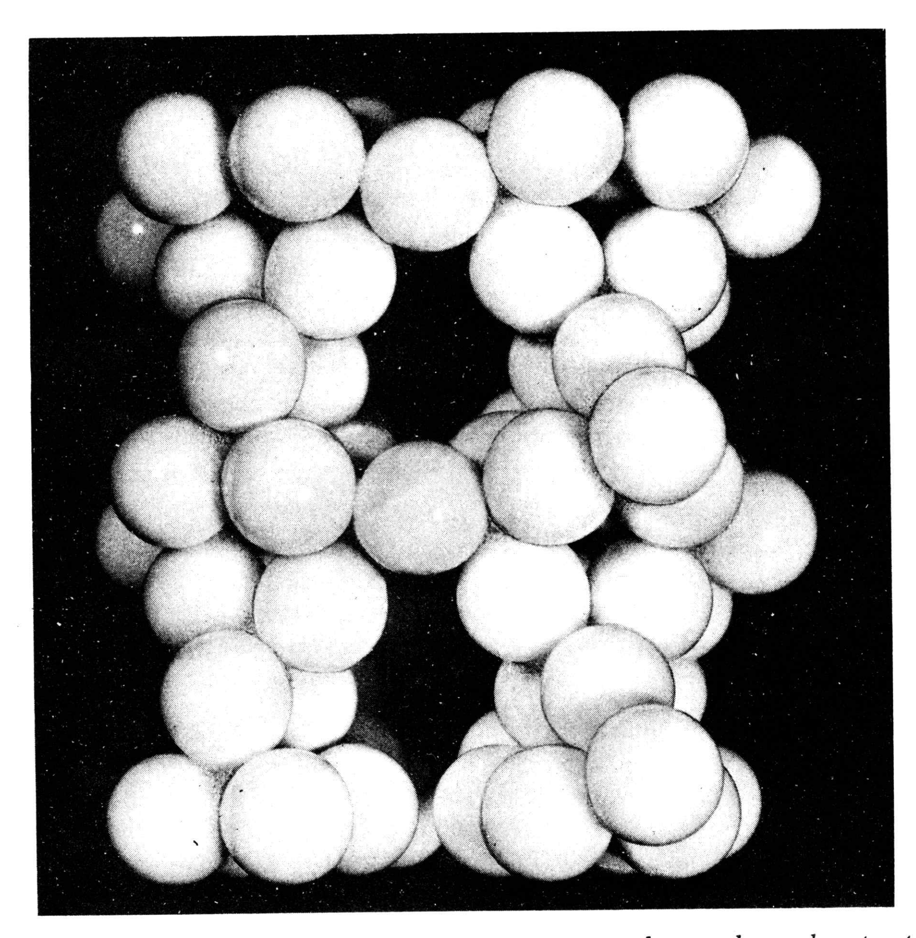


Figura 5-3 *Modelo de la zeolita edingtonita que muestra los canales en la estructura. Las esferas representan átomos de oxígeno. Los átomos de* Si *y* Al *están situados en los centros de tetraedros* O_4 *y no pueden verse.*

tienden luego a mantenerse allí por fuerzas atractivas de tipo electrostático y de van der Waals. De este modo, la zeolita será capaz de absorber y retener fuertemente moléculas que sean justamente lo bastante pequeñas como para entrar en las cavidades. No absorberá en absoluto a las que sean demasiado grandes, y absorberá débilmente a moléculas o átomos muy pequeños que puedan entrar pero también salir fácilmente. Por ejemplo, pueden absorberse hidrocarburos de cadena recta pero no de cadena ramificada o hidrocarburos aromáticos.

Se conocen algunos *germanatos* equivalentes a los silicatos, pero Ge, Sn y Pb forman más usualmente aniones octaédricos $[M(OH)_6]^{2-}$. Los *boratos* no son tridimensionales sino que forman anillos o aniones polímeros. El mineral más común de boro, *borax*, $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$, contiene un anión con la estructura 5-XXVII.

Fosfatos polímeros o condensados. Los aniones ortofosfato pueden unirse también por puentes de oxígeno. Existen tres tipos de bloques estructurales (5-XXVIII a 5-XXX). Los aniones polímeros resultantes se

denominan metafosfatos si son cíclicos (5-XXXI) o polifosfatos si son lineales (5-XXXII). Las sales sódicas de los fosfatos condensados se utilizan

5-XXVII

ampliamente como reblandecedores de agua, puesto que forman complejos solubles con el calcio y otros metales. Su uso ha producido ciertos

$PO_{3.5}^{2-}$	PO_3^-	$PO_{2.5}^-$
Unidad final	Unidad media	Unidad ramificada
5-XXVIII	5-XXIX	5-XXX

problemas ecológicos puesto que los fosfatos también actúan como fertilizantes y pueden originar crecimientos anormalmente altos de las algas de los lagos.

$P_3O_9^{3-}$	$P_3O_{10}^{5-}$
5-XXXI	5-XXXII

Los fosfatos condensados se preparan usualmente por deshidratación de los ortofosfatos en condiciones diversas de temperatura (300–1200°) y también por deshidratación apropiada de especies hidratadas como, por ejemplo,

$$(n-2)NaH_2PO_4 + 2Na_2HPO_4 \xrightarrow{\text{Calor}} \underset{\text{Polifosfato}}{Na_{n+2}P_nO_{3n+1}} + (n-1)H_2O$$

$$nNaH_2PO_4 \xrightarrow{\text{Calor}} \underset{\text{Metafosfato}}{(NaPO_3)_n} + nH_2O$$

También pueden prepararse por adición controlada de agua sobre P_4O_{10}. Las mezclas complejas de aniones resultantes pueden separarse por cambio iónico o por cromatografía.

El fosfato *cíclico* más importante es el *tetrametafosfato* que puede prepararse por calentamiento lento a 400° de nitrato de cobre con muy poco más de la cantidad equimolecular de H_3PO_4 (75%). La sal sódica puede obtenerse tratando una disolución de sal de cobre con Na_2S. La adición lenta de P_4O_{10} sobre agua helada produce ~75% del P como tetrametafosfato. Los arseniatos condensados existen solamente en estado sólido, hidrolizándose rápidamente por acción del agua.

Polianiones de metales de transición. Aunque no podemos estudiarlos con detalle, los oxoaniones de V^V, Nb^V, Ta^V, Mo^{VI} y W^{VI} forman las amplias series de los denominados *isopoli* y *heteropoli*-aniones. Ambos se

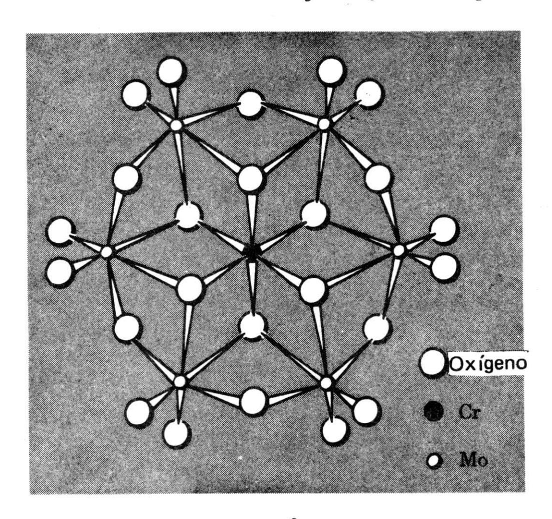


Figura 5-4 *Estructura del* $[CrMo_6O_{24}H_6]^{3-}$*; los átomos de hidrógeno están unidos probablemente a los átomos de oxígeno del octaedro central.*

forman por compartición de átomos de oxígeno de los octaedros MO_6, en los que pueden compartirse los vértices y las aristas pero no las caras. En la *figura 5-4* se muestra un ejemplo.

Los isopolianiones, que contienen solamente el elemento y el oxígeno, poseen estequiometrías tales como $Nb_6O_{19}{}^{8-}$ y $Mo_7O_{24}{}^{6-}$. En los heteropolianiones se encuentra presente un átomo metálico o no metálico adicional. Un ejemplo es el $[Co_2^{II}W_{12}O_{42}]^{8-}$. La heteropolisal fosfomolibdato amónico $(NH_4)_3[P^VMo_{12}O_{40}]$, se emplea en la determinación de fósforo, mientras que el sílico-wolframato, un gran anión −1, se emplea a veces en la precipitación de grandes cationes +1.

Aniones haluro, halocomplejos, pseudohaluro y sulfuro

5-5
Haluros iónicos

La mayoría de los haluros de metales en estados de oxidación +1, +2 y +3 son de carácter predominantemente iónico. Por supuesto, existe una

graduación uniforme que va desde los haluros que para todos los propósitos prácticos son compuestos iónicos puros, pasando por los de carácter intermedio, hasta aquellos que son esencialmente covalentes. En el capítulo 20 se estudiarán los haluros covalentes y la preparación de haluros.

Muchos metales presentan su estado de oxidación más alto en los fluoruros. En los casos de estados de oxidación muy altos que se forman principalmente en los metales de transición, por ejemplo, WF_6 o OsF_6, los compuestos son generalmente gases, líquidos volátiles o sólidos que recuerdan mucho los fluoruros covalentes de los no metales. No puede predecirse con seguridad la cuestión de si un fluoruro metálico será iónico o molecular y no siempre resulta muy marcada la diferencia entre los dos tipos.

Los fluoruros en estados altos de oxidación se hidrolizan con frecuencia por el agua, por ejemplo,

$$4RuF_5 + 10H_2O \longrightarrow 3RuO_2 + RuO_4 + 20HF$$

La fuerza conductora de estas reacciones radica en la elevada estabilidad de los óxidos y en la pequeña disociación del HF en disolución acuosa.

Los haluros de los elementos alcalinos y alcalinotérreos (con la excepción del Be) y de la mayoría de los lantánidos y algunos haluros de los metales de los grupos *d* y actínidos, pueden considerarse como materiales fundamentalmente iónicos. No obstante, cuando la razón carga/radio de los iones metálicos aumenta, la covalencia es mayor. Consideremos, por ejemplo, la secuencia KCl, $CaCl_2$, $ScCl_3$, $TiCl_4$. El KCl es completamente iónico pero el $TiCl_4$ es un compuesto molecular esencialmente covalente. Análogamente, en el caso de un metal con estado de oxidación variable, los haluros de baja valencia tenderán a ser iónicos mientras los de estados de oxidación más elevados tenderán a ser covalentes. Como ejemplos pueden citarse $PbCl_2$ y $PbCl_4$, y también UF_4, que es un sólido iónico, mientras que UF_6 es un gas.

La mayoría de los haluros iónicos se disuelven en el agua formándose iones metálicos hidratados e iones haluro. No obstante, los elementos lantánidos y actínidos en estados de oxidación +3 y +4 forman fluoruros insolubles en el agua. Los fluoruros de Li, Ca, Sr y Ba también son escasamente solubles. El plomo forma una sal muy poco soluble. PbClF, que puede emplearse en la determinación gravimétrica de F^-. Los cloruros, bromuros y ioduros de Ag^I, Cu^I, Hg^I, y Pb^{II} también son insolubles. A lo largo de una serie de haluros principalmente iónicos de un elemento determinado $MF_n \rightarrow MI_n$ la solubilidad puede variar en cualquier orden. En los casos en que los cuatro haluros sean esencialmente iónicos, el orden de solubilidad será ioduro > bromuro > cloruro > fluoruro, ya que el factor gobernante es la energía reticular que aumenta cuando el radio iónico disminuye. Este orden también se encuentra entre los haluros alcalinos, alcalinotérreos y lantánidos. Por otra parte, si la covalencia es razonablemente importante, puede invertirse la secuencia, siendo el fluoruro el más soluble y el ioduro el de menor solubilidad, como ocurre en los casos de los haluros de Ag^+ y $Hg_2{}^{2+}$.

5-6
Aniones halocomplejos

Los aniones halocomplejos especialmente los de fluoruro y cloruro, son de importancia considerable. Los halógenoaniones pueden formarse por interacción de un haluro metálico o no metálico que actúa como ácido Lewis con un haluro que actúa como base:

$$AlCl_3 + Cl^- = AlCl_4^-$$

$$FeCl_3 + Cl^- = FeCl_4^-$$

$$BF_3 + F^- = BF_4^-$$

$$PF_5 + F^- = PF_6^-$$

Muchos de estos halógenos aniones pueden formarse en disolución acuosa. Las afinidades relativas de F^-, Cl^-, Br^- y I^- por un ion metálico determinado no son totalmente comprensibles. En casos de materiales cristalinos las energías reticulares son importantes. En el BF_4^-, BCl_4^- y BBr_4^-, los dos últimos de los cuales se conocen sólo como sales cristalinas de grandes cationes, las energías reticulares son el factor dominante. Cuando se considera la estabilidad de los iones complejos *en disolución*, es importante reconocer que a) la estabilidad del complejo implica no sólo la fuerza de enlace del enlace M-X, sino también su estabilidad en relación con la de los enlaces ion-disolvente, y b) en general existirá una serie completa de complejos $M^{n+}(aq)$, $MX^{(n-1)+}(aq)$, $MX_2^{(n-2)+}(aq)$,. . .,$MX_x^{(n-x)+}(aq)$, donde x es el número de coordinación máximo del ion metálico. Por supuesto, estos dos puntos se aplican a todos los tipos de complejos en disolución (página 158).

En general, la estabilidad decrece en la serie F > Cl > Br > I, pero con algunos iones metálicos, el orden es el opuesto, esto es, F < Cl < Br < I. Este es uno de los diversos problemas que presentan las interacciones ácido-base que se estudiarán en el capítulo 7. Debe recalcarse que todos los fluoro "ácidos" complejos tales como HBF_4 y H_2SiF_6 son *necesariamente fuertes,* puesto que el protón puede unirse *solamente* a una molécula de disolvente.

Los halógenoaniones son importantes por razones diversas. Ellos participan en muchas reacciones importantes en las que toman parte ácidos Lewis, particularmente $AlCl_3$ y BF_3; un ejemplo es la reacción de Friedel –Crafts. Para algunos elementos se encuentran entre las fuentes más asequibles de materiales; un buen ejemplo es el caso del platino como ácido cloroplatínico $(H_3O^+)_2PtCl_6$, o cloroplatinito potásico K_2PtCl_4. Los aniones grandes o indeformables como BF_4^- o PF_6^- pueden emplearse para obtener sales escasamente solubles de cationes apropiados. Por último, la formación de halocomplejos puede utilizarse en las separaciones con resinas de cambio aniónico. Tomando un ejemplo extremo, el Co^{2+} y el Ni^{2+} pueden separarse pasando su disolución fuertemente clorhídrica a través de una columna de cambio aniónico. El Co^{2+} forma fácilmente $CoCl^{3-}$ y

$CoCl_4{}^{2-}$ mientras que el níquel no forma clorocomplejos en disoluciones acuosas. La separación efectiva depende usualmente del aprovechamiento adecuado de la *diferencia* en la formación de complejos entre dos cationes, teniendo ambos alguna tendencia a la formación de halocomplejos aniónicos.

5-7
Pseudohaluros

Los pseudohaluros son sustancias que contienen dos o más átomos que poseen propiedades similares a los halógenos. Así el cianógeno, NC-CN, produce el ion *cianuro,* CN^-, y muestra comportamiento halogenoide. Compárese

$$Cu^{2+} + 2CN^- = CuCN + \tfrac{1}{2}(CN)_2$$
$$Cu^{2+} + 2I^- = CuI + \tfrac{1}{2}I_2$$

Otros iones pseudohaluros son el *cianato,* OCN^-, y el *tiocianato* SCN^-. Estos se forman, respectivamente, a partir de CN^- por oxidación, por ejemplo con PbO, y fundiendo, pongamos por caso, KCN con S_8. Sus sales de plata, como las de los haluros, son insolubles en agua.

Los iones pseudohaluro son ligandos muy buenos. En el caso del cianato y tiocianato, existen dos posibilidades de enlace –a través del N o mediante el O o el S. En el caso del OCN, la mayoría de los no metales parecen unirse a través del N en los compuestos covalentes como $P(NCO)_3$, mientras que los correspondientes tiocianatos se unen por el S.

Los complejos de cianato y los más numerosos de tiocianato poseen normalmente estequiometrías similares a los halocomplejos análogos.

El *cianuro* es algo diferente puesto que la formación de cianuro *complejos* se restringe a los metales de transición del bloque *d* y al Zn, Cd y Hg. Esto sugiere la importancia del enlace receptor π en la unión del CN^- al metal, que ocurre casi invariablemente a través del carbono. El carácter receptor π del CN^- no es tan alto como en el CO, RNC o ligandos similares (capítulo 28). Esto es claramente razonable dada su carga negativa. De hecho, el CN^- es un nucleófilo fuerte, de manera que no es necesario acudir al retroenlace para explicar la estabilidad de sus complejos, con metales en estados de oxidación +2 y +3. Sin embargo, el CN^- posee la capacidad de estabilizar iones metálicos en estados de oxidación bajos, como, por ejemplo, en el $[Ni(CN)_4]^{4-}$. Luego es probable alguna aceptación de densidad electrónica en los orbitales π^* del CN^-.

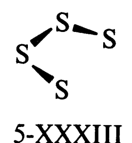
La mayoría de los complejos cianurados son aniónicos, siendo típicos los $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$ y $[Mo(CN)_8]^{3-}$. En contraste con los halocomplejos similares, se conocen los ácidos libres de muchos aniones cianurados, por ejemplo, $H_4[Fe(CN)_6]$ y $H_3[Rh(CN)_6]$. La razón para que esto ocurra consiste en que el protón puede estar localizado en los enlaces de hidrógeno entre los cianoaniones, esto es, M-CN· · ·H· · ·NC-M.

5-8
Iones sulfuro e hidrogenosulfuro

Sólo los alcalinos y alcalinotérreos forman sulfuros que contienen el ion S^{2-}. Estos son los únicos sulfuros que se disuelven en agua. Aunque el S^{2-} no se hidroliza tanto como el O^{2-}, sin embargo y en esencia, sólo los iones SH^- están presentes en solución acuosa debido a la baja segunda constante de disociación del H_2S. El ion S^{2-} está presente en disolución fuertemente alcalina pero no puede detectarse en disolución menos alcalina que NaOH 8M debido a la reacción

$$S^{2-} + H_2O = SH^- + OH^- \qquad K \sim 1$$

Los iones *polisulfuro,* $S_n{}^{2-}$ se forman cuando se hierven soluciones de sulfuros alcalinos con azufre. Pueden cristalizarse las sales. Los iones contienen cadenas de átomos de azufre enlazados como se muestra para la estructura $S_4{}^{2-}$ (5-XXXIII)



5-XXXIII

Cuestionario

A

1. ¿Por qué el ion O^{2-} existe solamente en las redes iónicas?
2. Relacionar los modos en que el ion OH^- puede actuar como ligando.
3. Relacionar los elementos que forman oxoaniones.
4. Muchos oxoaniones pueden actuar como ligandos de varias maneras. Enumerarlas para a) $CO_3{}^{2-}$, b) $SO_4{}^{2-1}$, c) NO_3^-, d) CH_3COO^-, e) NO_2^-.
5. Dibujar las estructuras del $Cr_2O_7{}^{2-}$, $Si_2O_7{}^{6-}$, $B_2O_5{}^{4-}$.
6. ¿Cómo se construyen los retículos bidimensionales de los silicatos?
7. ¿Cuál es la composición de las zeolitas? ¿Qué son los tamices moleculares?
8. ¿En qué se diferencian los oxoaniones de Ge, Sn y Pb de los silicatos?
9. Dibujar estructuras para fosfatos condensados cíclicos y lineales.
10. ¿Qué se entiende por los términos iso- y hetero-polianiones?
11. ¿Qué ocurre cuando se añade HCl 6M gota a gota sobre una disolución acuosa púrpura de $[Fe(H_2O)_6](ClO_4)_3$?
12. ¿Por qué no existe el ácido HBF_4 libre aunque pueda obtenerse el ácido HNO_3 puro?
13. ¿Qué es un pseudohalógeno? Dar ejemplos de la analogía química entre un halógeno y un pseudohalógeno.
14. ¿Por qué el ion S^{2-} existe solamente en disoluciones fuertemente alcalinas?
15. ¿Qué aniones se utilizan para precipitar cationes +4 desde disoluciones de ácido nítrico?

B

1. Comparar las propiedades de los óxidos de Mg, B, Si y Sb^V.
2. ¿Por qué el óxido mas ácido de un elemento es el de estado de oxidación más alto?
3. El etóxido de titanio es un tetrámero $[Ti(OEt)_4]_4$. Escribir una estructura posible para esta molécula. ¿Qué ocurre cuando se le añade agua?
4. Comparar las estructuras de los oxoácidos más simples de S, Se, y Te.
5. ¿Cuáles son las estructuras de los aniones en el $K_3B_3O_6$, CaB_2O_4 y $KB_5O_8 \circ 4H_2O$?
6. Describir las estructuras piroxeno $(SiO_3{}^{2-})_n$ y anfibol $(Si_4O_{11}{}^{6-})_n$.
7. Analizar la naturaleza del enlace múltiple en los oxoaniones $SO_4{}^{2-}$, $NO_3{}^-$ y $ClO_4{}^-$.

Guía de estudio

Lecturas complementarias. Los detalles adicionales relativos a los aniones individuales y a las clases de aniones se encuentra más adelante en este libro y en *Advanced Inorganic Chemistry,* 3a ed., por F. A. Cotton y G. Wilkinson, John Wiley-Interscience, 1972.

6

química de coordinación

6-1
Introducción

En todos sus compuestos, los cationes están rodeados por aniones o moléculas neutras. Se denominan *ligandos* a los grupos que rodean directamente a un catión y se llama *química de coordinación* a la rama de la química inorgánica relacionada con el comportamiento combinado de los cationes y sus ligandos. Por supuesto, no existe una línea clara de división entre la química de coordinación y la de las moléculas covalentes por una parte, y con la de los sólidos iónicos por otra. Se considera tradicionalmente al metano y al SF_6 como moléculas covalentes mientras que se trata al BH_4^- y AlF_6^{3-} como compuestos de coordinación (es decir, $B^{3+} + 4H^-$ y $Al^{3+} + 6F^-$, respectivamente), pero no se puede sostener esta diferenciación fácilmente desde el punto de vista de las propiedades electrónicas. En forma análoga el enlace metal-ligando en el Na_3AlF_6 y en el $AlF_3(s)$ no puede ser cualitativamente muy diferente, aun cuando tradicionalmente denominemos al primero compuesto de coordinación (y al grupo AlF_6^{3-}, ion *complejo*) y al último, sal.

La justificación principal para la clasificación de muchas sustancias como compuestos de coordinación radica en que su química puede describirse convenientemente considerando la existencia de una especie catiónica central, M^{n+}, esencialmente constante, alrededor de la cual puede situarse una variedad grande de ligandos L, L′, L″, etc., mediante un número de combinaciones esencialmente ilimitado. La carga total del complejo resultante, $[ML_x L'_y L''_z \ldots]$ está determinada por la carga de M y la suma de las cargas de los ligandos. Por ejemplo, el Pt^{2+} forma un gran número de complejos cuyo estudio ha dado lugar a una gran parte de nuestro conocimiento básico sobre química de la coordinación. A continuación se muestran algunos ejemplos de esos complejos, todos los cuales pueden intertransformarse variando las concentraciones de los diferentes ligandos

$$[Pt(NH_3)_4]^{2+},\quad [Pt(NH_3)_3Cl]^+,\quad [Pt(NH_3)_2Cl_2],\quad [Pt(NH_3)Cl_3]^-,\quad [PtCl_4]^{2-}$$

En los complejos de Pt^{2+} la serie de cuatro ligandos se sitúa en los vértices de un cuadrado con el ion Pt^{2+} en el centro. De este modo, cuatro de los cinco complejos de la serie anterior son, sin ninguna duda, estructuralmente así

```
   H3N---------NH3           H3N---------NH3
     /  \    /  /              /  \    /  /
    /    Pt    /              /    Pt    /
   / /     \  /              / /     \  /
H3N---------NH3          H3N---------Cl

   H3N---------Cl            Cl---------Cl
     /  \    /  /              /  \    /  /
    /    Pt    /              /    Pt    /
   / /     \  /              / /     \  /
 Cl---------Cl             Cl---------Cl
```

Obsérvese que la estructura del miembro intermedio de la serie, $[Pt(NH_3)Cl_2]$, resulta ambigua a partir de la fórmula. Son posibles dos isómeros, *cis* y *trans*, ambos bien conocidos:

```
   Cl---------NH3            Cl---------NH3
    /  \    /  /              /  \    /  /
   /    Pt    /              /    Pt    /
  / /     \  /              / /     \  /
Cl---------NH3           H3N---------Cl

       cis                       trans
```

Este es uno de los ejemplos más sencillos de la existencia de isómeros entre los compuestos de coordinación. Algunos otros casos importantes se estudiarán en la sección 6-4.

Las investigaciones fundamentales y clásicas en química de la coordinación se llevaron a cabo entre los años 1875 y 1915 por el químico danés S. M. Jorgensen (1837-1914) y por el suizo Alfred Werner (1866-1919). Cuando ellos comenzaron sus estudios, la naturaleza de los compuestos de coordinación era un inmenso embrollo al que no podían acomodarse las ideas contemporáneas de valencia y estructura. Por ejemplo, ¿cómo una sal metálica estable del tipo MCl_n podía combinarse con un grupo de moléculas estables y con existencia independiente, como xNH_3, para formar un compuesto $M(NH_3)_xCl_n$ con propiedades totalmente nuevas? ¿cómo se formaban los enlaces? , ¿cuál era la estructura? Jorgensen y Werner prepararon miles de nuevos compuestos con el fin de encontrar regularidades y relaciones que sugirieran respuestas a las preguntas anteriores. Por último, Werner desarrolló el concepto de ligandos que rodeaban a un ion metálico central –concepto de complejo de coordinación– y dedujo las estructuras geométricas de muchos de ellos. Sus deducciones estructurales se basaron en el estudio de isómeros como los que se estudiaron antes. En este mismo caso, él razonó que la disposición debía ser plana para que resultaran dos isómeros; una estructura tetraédrica no podía explicar su existencia. Werner recibió el premio Nobel de Química en 1913, por su trabajo.

6-2
Números de coordinación y geometrías

El término número de coordinación ya se había introducido (página 114) en el estudio de los empaquetamientos de iones en cristales iónicos. Dicho término se utiliza ampliamente en el estudio de las estructuras de los complejos formados por cationes. Además de conocer el número de ligandos que rodean a un catión, es importante conocer su disposición espacial o geometría de coordinación. A continuación se estudiarán los números de coordinación en orden creciente y, en cada caso, las disposiciones geométricas más comunes.

Número de coordinación dos. Este número es relativamente raro, y se presenta principalmente con los iones +1 de Cu, Ag y Au y con el Hg^{2+}. La geometría es lineal y algunos ejemplos son los iones tales como los siguientes: $[H_3H - Ag - NH_3]^+$, $[NC - Ag - CN]^-$ y $[Cl - Au - Cl]^-$.

Número de coordinación tres. Las geometrías más importantes son la plana y la piramidal. Se trata de un número de coordinación relativamente raro. Ejemplos son el ion plano HgI_3^- y el piramidal $SnCl_3^-$. En la mayoría de los casos en que la estequiometría pudiera sugerir este número, por ejemplo, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $PtCl_2PR_3$, etc., no existen especies mononucleares 3-coordinadas. Por el contrario, se trata de especies dinucleares en las que dos ligandos están compartidos, de modo que cada catión posee un número de coordinación igual a cuatro, 6-I, 6-II.

```
Cl      Cl      Cl        R3P      Cl      Cl
  \    /  \    /             \    /  \    /
   Al        Al                Pt       Pt
  /    \  /    \             /    \  /    \
Cl      Cl      Cl        Cl       Cl      PR3
       6-I                        6-II
```

Número de coordinación cuatro. Este es uno de los más importantes y conduce a dos geometrías principales, tetraédrica y cuadrada. Los complejos tetraédricos son los más comunes y están formados casi exclusivamente por cationes de metales de no transición así como por los de transición que no están en el lado derecho del bloque *d*. Algunos ejemplos de complejos tetraédricos son $Li(H_2O)_4^+$, BeF_4^{2-}, BF_4^-, $AlCl_4^-$, $FeCl_4$. $CoBr_4^{2-}$, ReO_4^- y muchos otros. Los complejos cuadrados son muy comunes en el caso de los iones Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Au^{3+}, Rh^+ e Ir^+. Los cationes que, como característica, forman complejos cuadrados son los que poseen ocho electrones *d*. Estos ocho electrones forman cuatro pares electrónicos que llenan todos los orbitales *d* excepto el $d_{x^2-y^2}$. Este orbital junto con los orbitales *s*, p_x y p_y forman una serie de orbitales híbridos dsp^2, dirigidos hacia los vértices de un cuadrado.

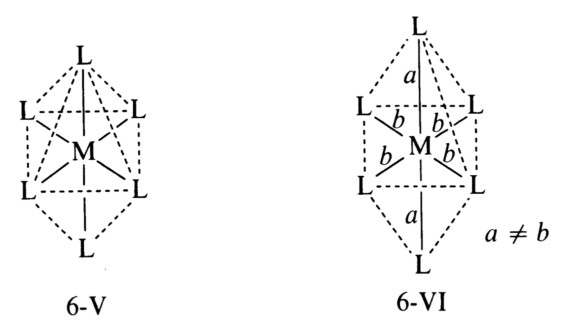
Número de coordinación cinco. Se trata de un número menos común que el 4 o el 6, pero todavía muy importante. Existen dos ordenamientos geométricos simétricos, el bipiramidal trigonal (*bpt*) y el piramidal cuadrado (pc) 6-III y 6-IV. Aunque los dos pueden parecer bastante diferentes,

6-III 6-IV

normalmente no se diferencian demasiado en energía y pueden intertransformarse mediante pequeñas variaciones de los ángulos de enlace. Por estas razones, muchos complejos 5-coordinados no adoptan exactamente una de estas estructuras sino otra que resulta intermedia entre las dos. Por otra parte, aun aquellos que tienen una estructura muy aproximada a una de estas formas ideales son compuestos *no rígidos estereoquímicamente.* Esto significa que los ligandos no permanecen fijos en sus posiciones sino que se intercambian en ellas rápidamente, como se explicará en la sección 6-13.

El ion $Ni(CN)_5{}^{3-}$ proporciona un ejemplo interesante de las estabilidades análogas de las dos geometrías, puesto que forma una sal cristalina en la que están presentes ambas estructuras **bpt** y **pc**.

Número de coordinación seis. Es un número extremadamente importante puesto que casi todos los cationes forman complejos 6-coordinados. Prácticamente todos ellos poseen una forma geométrica, el octaedro, 6-V. Resulta esencial reconocer que el octaedro es una figura sumamente simétrica, aun cuando algunas de las maneras estilizadas de dibujarlo puedan no mostrar este hecho de un modo claro. La totalidad de los seis ligandos y todos los enlaces M-L resultan equivalentes en un complejo ML_6 octaédrico regular.



6-V 6-VI

Al igual que en otras geometrías prototipo, continuaremos describiendo a los complejos como "octaédricos" aun cuando estén presentes diferentes tipos de ligandos y, por tanto, la simetría completa del verda-

dero octaedro no se mantenga. Incluso en los casos en que todos los ligandos son químicamente iguales, los octaedros resultan distorsionados con frecuencia, debido a efectos electrónicos inherentes al ion metálico (véase la sección 23-8) o por fuerzas procedentes de los contornos. La compresión o elongación de un eje L-M-L con respecto a los otros dos se denomina distorsión *tetragonal,* 6-VI, mientras que una completa desigualdad de los ejes produce una distorsión *rómbica,* 6-VII. Si el octaedro se comprime o elonga a lo largo del eje que conecta los centros de dos caras triangulares opuestas, la distorsión se denomina *trigonal,* 6-VIII.

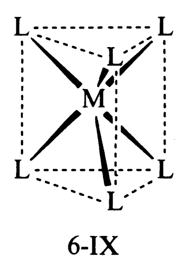
$a \neq b \neq c$

6-VII

$a \neq b$

6-VIII

Existen muy pocos casos en los que seis ligandos se sitúen en los vértices de un prisma trigonal, 6-IX. El prisma está relacionado con el octaedro de una manera sencilla: si una cara triangular de un octaedro se rota 60° con respecto a la otra opuesta, se forma un prisma. La estabilidad superior del octaedro comparada con la del prisma, se debe, por lo menos, a dos causas. La más evidente es de tipo estérico: el octaedro permite que los ligandos estén más distantes entre sí, por término medio, que en el prisma, para cualquier distancia dada, M-L. Es probable también que en la mayoría de los casos el ion metálico pueda formar enlaces más fuertes con una serie octaédrica de ligandos. En los casos en que se presenta un prisma trigonal, casi siempre intervienen una serie de seis átomos de azufre, que pueden interaccionar directamente entre sí para estabilizar el prisma, o alguna especie de ligando "jaula" rígido que fuerza el ordenamiento prismático.

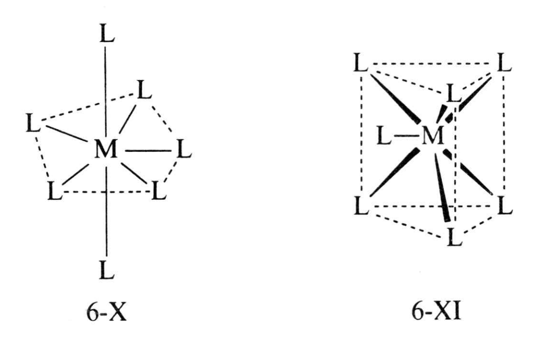


6-IX

Números de coordinación más altos. Los números de coordinación 7, 8 y 9 no son muy raros en algunos de los iones más grandes. En cada uno de

estos casos existen geometrías diversas que en general no se diferencian mucho de su estabilidad. De este modo, la característica de los complejos con números de coordinación altos es la de su no rigidez estereoquímica (sección 6-13).

En el caso del número de coordinación 7, existen tres geometrías bastante regulares, la bipirámide pentagonal (6-X), una disposición derivada de la octaédrica por extensión de una cara para dejar espacio al séptimo ligando y una disposición derivada análogamente de un prisma trigonal (6-XI).



El número de coordinación ocho también posee tres geometrías importantes, todas las cuales se muestran en la *figura 6-1.* El cubo resulta raro, puesto que las repulsiones entre ligandos pueden disminuir por distorsión hacia el antiprisma o hacia el dodecaedro triangular, manteniéndose todavía contactos M-L bastante próximos.

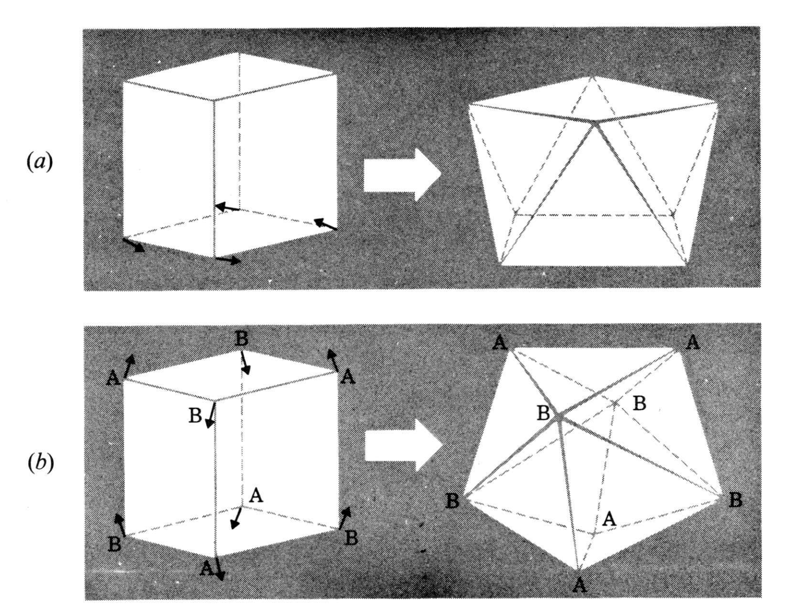


Figura 6-1 *Formas más importantes de distorsión del cubo: (a) para formar un antiprisma cuadrado; (b) para formar un dodecaedro.*

En la coordinación 9 la única disposición simétrica es la que muestra la *figura 6-2.* Se observa en muchos compuestos de lantánidos en estado sólido.

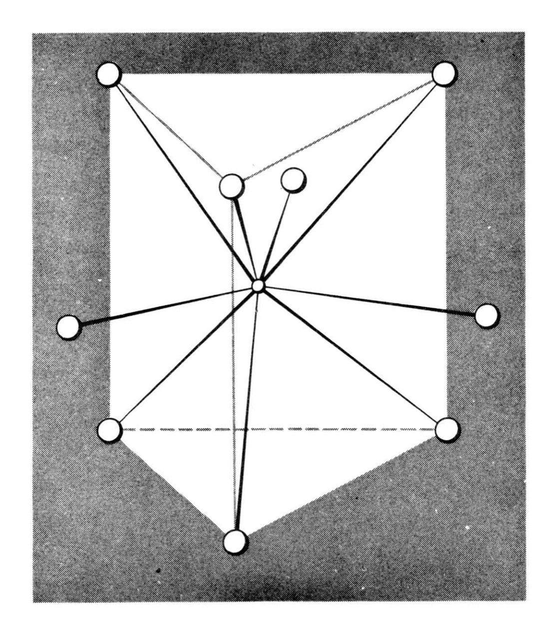


Figura 6-2 *Estructura de muchos complejos 9-coordinados.*

6-3
Tipos de ligandos

La mayoría de los ligandos son aniones o moléculas neutras que pueden considerarse como donadoras de pares electrónicos. Los más comunes son F^-, Cl^-, Br^-, CN^-, NH_3, H_2O, CH_3OH y OH^-. Los ligandos de este tipo, se denominan ligandos *monodentados* (literalmente dentados-una-vez) cuando donan un par electrónico a un átomo metálico. Los cinco complejos de Pt^{2+} mencionados en la introducción contienen solamente ligandos monodentados, Cl^- y NH_3.

Los ligandos que contienen dos o más átomos, de manera que cada uno pueda formar simultáneamente un enlace donador de dos electrones con el mismo ion metálico, se denominan ligandos *polidentados.* También se llaman ligandos *quelato* (de la palabra griega para garra), puesto que pueden atrapar el catión entre dos o más átomos donadores.

Ligandos bidentados. Son los ligandos polidentados más comunes. Los neutros incluyen a las diaminas, difosfinas, diéteres y aniones β-cetoenólicos, de los que los más frecuentes son

$H_2\ddot{N}CH_2CH_2\ddot{N}H_2$ — etilendiamina, en.

$(C_6H_5)_2\ddot{P}CH_2CH_2\ddot{P}(C_6H_5)_2$ — difosfina

$CH_3\ddot{O}CH_2CH_2\ddot{O}CH_3$ — glima

$[H_3C—C(\ddot{O})\cdots CH \cdots C(\ddot{O})—CH_3]^-$ — acetilacetonato, acac

todos los cuales forman anillos de cinco miembros con el átomo metálico, así como diversos aniones que forman anillos de cuatro miembros, tales como

$[RC(O:)_2]^-$ — carboxilatos

$[O{=}N(O:)_2]^-$ — nitrato

$[R_2NC(S:)_2]^-$ — ditiocarbamatos

$[SO_2(O:)_2]^{2-}$ — sulfato

y algunos otros.

Ligandos polidentados. A este grupo pertenecen ligandos tri-, tetra-, penta-, y hexadentados. Algunos ejemplos de ligandos tridentados son

$H_2N{:}—CH_2—CH_2—\ddot{N}H—CH_2—CH_2—\ddot{N}H_2$ — dietilen triamina, dien

terpiridilo, terpy

Los ligandos tetradentados pueden ser de tipo de cadena abierta, tal como la siguiente base de Shiff derivada de la acetilacetona, pero más

$H_3C—C(=N—(CH_2)_2—N=C(CH_3)—CH=C(CH_3)—O^-)—CH=C(CH_3)—O^-$

importantes son los muchos ligandos macrocíclicos, tales como la porfirina (6-XII) y sus derivados, ftalocianina (6-XIII) y una multitud de moléculas similares que pueden sintetizarse fácilmente, por ejemplo, 6-XIV.

6-XII   6-XIII   6-XIV

6-XV

Existen también los llamados ligandos trípode que favorecen la formación de complejos bipiramidales trigonales, como se muestra en 6-XV. Los átomos donadores en éstos, son generalmente N, P, S o As, por ejemplo, $N(CH_2CH_2PPh_2)_3$.

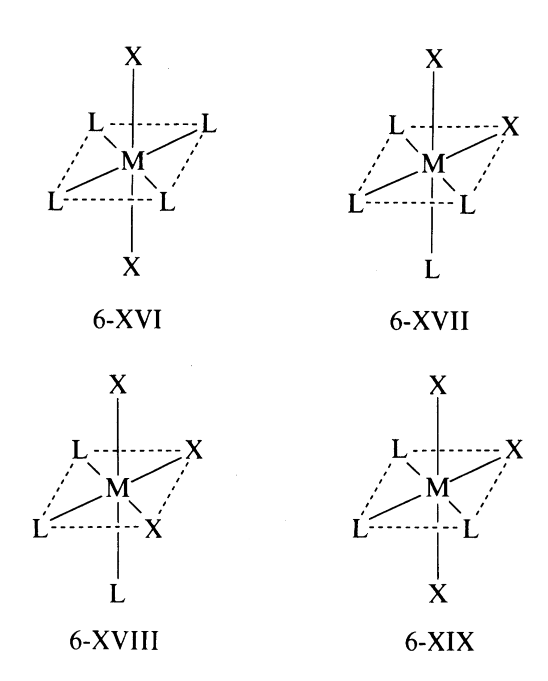
Un ligando hexadentado de importancia particular que puede funcionar también como ligando penta o tetradentado es el ácido etilendiaminotetraacético (AEDT-H_4) en cualquiera de sus formas aniónicas (AEDT-H_2^{2-}, AEDT-H^{3-}, AEDT^{4-}):

$$(HOOCCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COOH)_2 \qquad \text{AEDT}-H_4$$

6-4
Isomería en los compuestos de coordinación

Una de las razones por las que la química de la coordinación puede llegar a ser bastante complicada es la existencia de muchos modos mediante los que pueden formarse los isómeros. Ya se observó que los complejos

cuadrados del tipo ML_2X_2 pueden existir como isómeros **cis** y **trans**. Otras formas importantes de isomería geométrica se muestran en los esquemas 6-XVI a 6-XIX. Los isómeros de complejos octaédricos que son de importancia particular son el *trans*, 6-XVI y el *cis*, 6-XVII, isómeros de las especies ML_4X_2 y los isómeros facial (6-XVIII) y meridional (6-XIX) de las especies ML_3X_3.



6-XVI 6-XVII

6-XVIII 6-XIX

Los isómeros ópticos son moléculas que se relacionan entre sí como un objeto y su imagen en un espejo, de modo que no pueden superponerse. Puesto que no pueden hacerse coincidir, no son idénticos, aun cuando lo sean todas sus distancias internas y sus ángulos. También reaccionan de modo idéntico, a menos que la otra sustancia reaccionante también sea uno de los dos isómeros ópticos que constituyen una pareja. Su diferencia más característica, que da lugar al término *óptico* consiste en que cada uno hace que el plano de polarización de luz polarizada en un plano rote, pero en direcciones opuestas.

Dos moléculas que son isómeros ópticos en el sentido anterior se denominan enantiomorfos. Su existencia se comprobó en primer lugar entre los compuestos orgánicos cuando un carbono tetraédrico se unía a cuatro grupos diferentes, como en el ácido láctico:

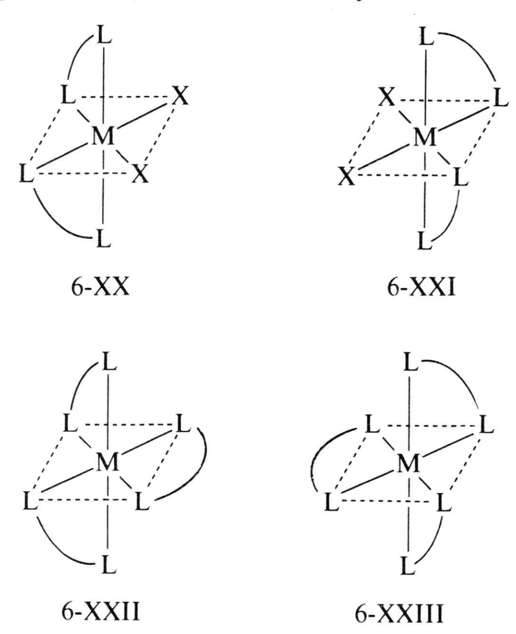
H_3C COOH HOOC CH_3

C C

H OH H OH

Una de las genialidades de Werner fue el reconocer que los enantiomorfos deberían existir en determinados tipos de complejos octaédricos.

Werner preparó y resolvió estos compuestos y utilizó este resultado para apoyar su hipótesis de que la geometría de coordinación era de hecho octaédrica. Entre los enantiomorfos más importantes de los complejos octaédricos están aquellos que contienen dos o tres ligandos bidentados. Los enantiomorfos de un complejo $M(L\text{-}L)_2X_2$ se muestran en 6-XX y 6-XXI. Los de tipo $M(L\text{-}L)_3$ son los 6-XXII y 6-XXIII.



Otra manera útil de representar a los últimos, que se denominan complejos trisquelato, se muestra en la *figura 6-3,* en la que la vista es perpendicular a un par de caras triangulares opuestas del octaedro. Vistas de este modo, las moléculas tienen la apariencia de hélices, como las de propulsión de un barco, de modo que el giro de las hélices es opuesto en los dos casos. La *figura 6-3* define también una notación para las configuraciones absolutas: Λ (letra griega lambda mayúscula) para la forma levo o izquierda; Δ (letra griega delta mayúscula) para la dextro o derecha.

Existen algunas otras especies de isomería que son más o menos peculiares de los compuestos de coordinación, esto es, que no se encuentran con frecuencia, si es que existen, en las moléculas orgánicas.

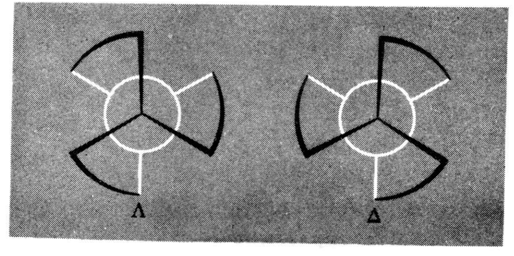


Figura 6-3 ***Diagrama de complejos octaédricos trisquelato que muestran la forma en que se definen las configuraciones absolutas Δ y Δ, de acuerdo con el giro helicoidal.***

Isomería de ionización. Los compuestos que tienen la misma fórmula molecular pero difieren en la naturaleza de los aniones coordinados, dan como resultado iones diferentes cuando están en disolución. Los ejemplos son

$$[Co(NH_3)_4Cl_2]NO_2 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_4Cl_2]^+ + NO_2^-$$

$$[Co(NH_3)_4Cl(NO_2)]Cl \rightleftharpoons [Co(NH_3)_4Cl(NO_2)]^+ + Cl^-$$

y

$[Coen_2(NO_2)Cl]SCN$, $[Coen_2(NO_2), (SCN)]Cl$

$[Coen_2(SCN)Cl]NO_2$ en = $H_2NCH_2CH_2NH_2$

En estos ejemplos, los corchetes se utilizan para incluir el átomo metálico y todos los ligandos que están directamente unidos con él, esto es, que se encuentran en la capa de coordinación. Este uso de los corchetes es una manera de destacar esta diferencia entre las fórmulas cuando resulta necesaria; y se encontrará en la bibliografía científica. Sin embargo, pueden omitirse cuando no es posible la confusión, como en el caso del $Co(NH_3)_3Cl_3$.

El concepto de isomería de ionización proporciona la manera de comprender muchas observaciones sencillas pero en ocasiones confusas. Por ejemplo existen tres sustancias diferentes de composición $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Una es violeta, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$; no pierde agua cuando se dispone sobre H_2SO_4 y todos sus Cl^- precipitan inmediatamente mediante adición de Ag^+ a una disolución recién preparada. El $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ es verde y sobre H_2SO_4 pierde una molécula de H_2O, precipitando inmediatamente sólo dos tercios de su contenido en Cl. El $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ que también es verde pierde dos moléculas de H_2O sobre H_2SO_4 y sólo precipita rápidamente un tercio de su contenido en Cl.

Isomería de enlace. Algunos ligandos pueden unirse al catión de más de un modo por lo que con frecuencia pueden aislarse complejos isómeros con maneras diferentes de enlace. El ejemplo más antiguo es el par de isómeros:

$$\left[[(NH_3)_5Co{-}N\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix} \right]^{2+}, \quad [(NH_3)_5Co{-}O{-}N{=}O]^{2+}$$

nitro — nitrito

Otros ligandos con tendencia a formar isómeros de enlace o al menos a enlazar de modos diversos en compuestos diferentes son el SCN^-, que puede emplear S o N como átomo donador, y los sulfóxidos, $R_2S = O$, que pueden utilizar como átomo donador el S o el O.

Isomería de coordinación. En aquellos compuestos donde el catión y el anión son complejos, puede variar la distribución de los ligandos formándose isómeros. Algunos ejemplos son los siguientes:

$[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ y $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$

$[Cr(NH_3)_6][Cr(SCN)_6]$ y $[Cr(NH_3)_4(SCN)_2][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$

$[Pt^{II}(NH_3)_4][Pt^{IV}Cl_6]$ y $[Pt^{IV}(NH_3)_4Cl_2][Pt^{II}Cl_4]$

Isómeros de polimerización. No se trata de isómeros verdaderos, puesto que no poseen la misma unidad mínima, pero tienen la misma fórmula analítica y tradicionalmente se han denominado isómeros.

Algunos ejemplos son

$(Pt(NH_3)_4Cl_2]$ y $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$

$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$, $[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_6]$

y

$[Co(NH_3)_5(NO_2)][Co(NH_3)_2(NO_2)_4]_2$

6-5
Nomenclatura de los compuestos de coordinación

El nombre de compuestos de coordinación obedece a un gran conjunto de reglas desarrolladas y mantenidas hasta la fecha por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (UIQPA). A continuación se tratarán sólo algunas de estas reglas básicas de uso más frecuente.

A. Nombres de los ligandos. Algunos ligandos reciben nombres especiales cuando forman parte del nombre de un compuesto de coordinación:

NH_3	ammin
H_2O	aqua
NO	nitrosil
CO	carbonil

Los ligandos aniónicos tienen sus nombres usuales pero se modifican al final en *o*; por ejemplo:

CH_3COO^-	acetato
CN^-	ciano
F^-	fluoro
O^{2-}	oxo
O_2^{2-}	peroxo
OH^-	hidroxo
H^-	hidruro

Cuando los radicales orgánicos influyen en el número de oxidación formal del metal, incluso si se consideran como aniones, reciben sus denominaciones usuales como radicales, por ejemplo:

CH_3	metil
C_6H_5	fenil

La mayoría de los ligandos restantes reciben sus nombres comunes, pero omitiendo los espacios que ordinariamente se emplean al escribir:

$(CH_3)_2SO$	dimetilsulfóxido
$(NH_2)_2CO$	urea
C_5H_5N	piridina
$(C_6H_5)_3P$	trifenilfosfina

Los ligandos N_2 y O_2 se denominan *dinitrógeno* y *dioxígeno.*

B. Orden de denominación. En primer lugar se nombra a los ligandos y por último al metal. Los ligandos neutros se nombran primero y a continuación los aniónicos.

C. Iones metálicos y números de oxidación. En los complejos neutros y catiónicos se emplea el nombre usual del metal seguido de un numeral romano entre paréntesis que indica su número de oxidación formal. Cuando el complejo es un anión, el metal se designa por una palabra que termina en "ato", y a veces empleando una forma latina, por ejemplo, ferrato, cuprato, con el número de oxidación formal entre paréntesis.

D. Prefijos numéricos. La presencia de dos o más ligandos o átomos metálicos se indica con los prefijos siguientes:

2	di (bis)
3	tri (tris)
4	tetra (tetraquis)
5	penta (pentaquis)
6	hexa (hexaquis)
7	hepta
8	octa
9	nona (enea)
10	deca
11	undeca
12	dodeca
	etc.

Los prefijos entre paréntesis son los menos utilizados.

A continuación se examinarán algunos ejemplos. Obsérvese que en las fórmulas se escribe primero el átomo metálico y después los ligandos.

$[Co(NH_3)_5CO_3]Cl$	cloruro de pentammincarbonatocobalto(III)
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$	cloruro de tetraquadiclorocromo(III)
$K_2[OsCl_5N]$	cloruro de potásico pentacloronitruroosmato (VI) potásico

$[(C_6H_5)_4As][PtCl_2HCH_3]$	diclorohidrurometilplatinato(II) tetratenilarsonio
$Mo[(C_6H_5)_2PCH_2CH_2P(C_6H_5)_2]_2(N_2)_2$	bis(1,2-difenilfosfinoetano)-bis(dinitrógeno)molibdeno(0)

E. Denominación de isómeros. Cuando se quiere especificar un isómero determinado, se emplea un prefijo cursivo seguido de un guión. Los más importantes son: *cis-*, *trans-*, *fac-*, y *mer-*. Los dos últimos se utilizan en complejos octaédricos de los tipos 6-XVIII y 6-XIX, respectivamente, y son abreviaturas de *fac*ial y *mer*idional. De este modo, si los ligandos L en 6-XIX fueran $(C_2H_5)_3P$, los X fueran H y el metal fuese rutenio, se obtendría

mer-$[Ru\{(C_2H_5)_3P\}_3H_3]$, *mer*-tris(trietilfosfina)trihidrurorutenio(III)

Como puede observarse en este y otros ejemplos, los paréntesis y los corchetes en forma de llave son necesarios a veces para evitar confusión. El sentido común es en general la mejor guía para saber utilizarlos.

F. Ligandos puente. Un ligando puente se designa por el prefijo μ-. Cuando existen dos grupos puente del mismo tipo se emplea di-μ-. Los ligandos puente se nombran ordenadamente con los ligandos restantes, disponiéndolos entre guiones, a menos que la molécula sea simétrica y resulte un nombre más característico situándolos primero. A continuación se examinan algunos ejemplos.

$$[(NH_3)_5Co—NH_2—Co(NH_3)_4(H_2O)]Cl_5$$

cloruro de pentammincobalto(III)-μ-amido-tetramminaquacobalto(III)

$$\left[(NH_3)_4Co\begin{matrix} O_2 \\ \diagup\ \diagdown \\ \diagdown\ \diagup \\ \underset{H_2}{N} \end{matrix}Co(NH_3)_4\right]^{4+}$$

tetrammincobalto(III)-μ-superoxo-μ-amido-tetrammincobalto(III)
(los datos físicos indican que O_2 es $O_2^{\ -}$ en vez de $O_2^{\ 2-}$

$$[(NH_3)_5Cr—OH—Cr(NH_3)_5]Br_5$$

bromuro de-μ-hidroxobis[pentammincromo(III)]

$$\left[(NH_3)_2Pt \begin{matrix} Cl \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ Cl \end{matrix} Pt(NH_3)_2 \right] Cl_2$$

cloruro de di-μ-clorobis[diamminplatino(II)]

6-6

Constantes de equilibrio para la formación de complejos en disolución

La formación de complejos en disolución acuosa es una materia de gran importancia, no sólo en la química inorgánica sino también en bioquímica, química analítica y en diversas aplicaciones. La extensión en la que un aquacatión se combina con ligandos para formar iones complejos es un problema termodinámico que puede tratarse en términos de expresiones apropiadas para las constantes de equilibrio.

Supongamos que disponemos un ion metálico, M, y algunos ligandos monodentados, L, todos juntos en disolución. Suponiendo que no se forman productos insolubles ni especies cualesquiera que contengan más de un ion metálico, el sistema vendrá descrito por expresiones del equilibrio del tipo siguiente:

$$\mathrm{M + L = ML} \qquad K_1 = \frac{[\mathrm{ML}]}{[\mathrm{M}][\mathrm{L}]}$$

$$\mathrm{ML + L = ML_2} \qquad K_2 = \frac{[\mathrm{ML_2}]}{[\mathrm{ML}][\mathrm{L}]}$$

$$\mathrm{ML_2 + L = ML_3} \qquad K_3 = \frac{[\mathrm{ML_3}]}{[\mathrm{ML_2}][\mathrm{L}]}$$

$$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$$

$$\mathrm{ML}_{N-1} + \mathrm{L} = \mathrm{ML}_N \qquad K_N = \frac{[\mathrm{ML}_N]}{[\mathrm{ML}_{N-1}][\mathrm{L}]}$$

Habrá N de tales equilibrios, siendo N el número de coordinación máximo del ion metálico M respecto al ligando L. N puede variar de un ligando a otro. Por ejemplo, el ion Al^{3+} forma $AlCl_4{}^-$ y $AlF_6{}^{3-}$, y el Co^{2+} forma $CoCl_4{}^{2-}$ y $Co(NH_3)_6{}^{2+}$, siendo éstos los complejos de número de coordinación más elevado con los ligandos indicados.

Otro modo de expresar las relaciones de equilibrio es el siguiente:

$$M + L = ML \qquad \beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$M + 2L = ML_2 \qquad \beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2}$$

$$M + 3L = ML_3 \qquad \beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3}$$

$$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$$

$$M + NL = ML_N \qquad \beta_N = \frac{[ML_N]}{[M][L]^N}$$

Puesto que sólo puede haber N equilibrios independientes en un sistema como el anterior, está claro que las constantes K_i y β_i deben estar relacionadas. La relación resulta bastante obvia en la práctica. Consideremos, por ejemplo, la expresión para β_3. Multiplicando numerador y denominador por $[ML][ML_2]$ y ordenando un poco:

$$\beta_3 = \frac{[ML_3]}{[M][L]^3} \cdot \frac{[ML][ML_2]}{[ML][ML_2]}$$

$$= \frac{[ML]}{[M][L]} \cdot \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \cdot \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]}$$

$$= K_1 K_2 K_3$$

No es difícil ver que este tipo de relación es perfectamente general, esto es:

$$\beta_k = K_1 K_2 K_3 \ldots K_k = \prod_{i=1}^{i=k} K_i$$

Las constantes K_i se denominan *constantes parciales de formación* (o constantes de estabilidad parciales) y las β_i *constantes totales de formación* (o constantes totales de estabilidad); cada una tiene su utilidad especial en ciertos casos.

La serie de constantes parciales de formación, K_i, proporciona un modo particular para considerar las especies presentes como función de las concentraciones. Con sólo algunas excepciones, existe en general una lenta progresión descendente de los valores de las constantes K_i en cualquier sistema particular. Los datos del sistema $Cd^{2+} - NH_3$ son un ejemplo en el que los ligandos carecen de carga, mientras que en el sistema $Cd^{2+} - CN^-$, los ligandos están cargados.

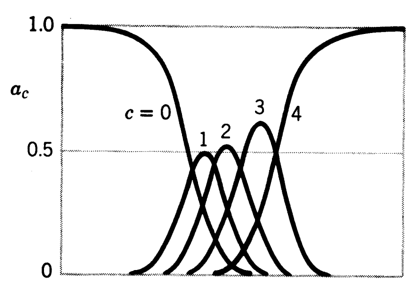
$$Cd^{2+} + NH_3 = [Cd(NH_3)]^{2+} \qquad K = 10^{2.65}$$
$$[Cd(NH_3)]^{2+} + NH_3 = [Cd(NH_3)_2]^{2+} \qquad K = 10^{2.10}$$
$$[Cd(NH_3)_2]^{2+} + NH_3 = [Cd(NH_3)_3]^{2+} \qquad K = 10^{1.44}$$
$$[Cd(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 = [Cd(NH_3)_4]^{2+} \qquad K = 10^{0.93}(\beta_4 = 10^{7.12})$$

$$Cd^{2+} + CN^- = [Cd(CN)]^+ \qquad K = 10^{5.48}$$
$$[Cd(CN)]^+ + CN^- = [Cd(CN)_2] \qquad K = 10^{5.12}$$
$$[Cd(CN)_2] + CN^- = [Cd(CN)_3]^- \qquad K = 10^{4.63}$$
$$[Cd(CN)_3]^- + CN^- = [Cd(CN)_4]^{2-} \qquad K = 10^{3.55}(\beta_4 = 10^{18.8})$$

Así, de forma típica, cuando un ligando se agrega a la disolución de un ion metálico, se forma ML en primer lugar y más rápidamente que cualquier otro complejo de la serie. Si se continúa la adición del ligando, la concentración de ML_2 aumenta rápidamente, mientras disminuye la de ML; luego es ML_3 la que llega a ser importante mientras que no lo son ML y ML_2, y así sucesivamente, hasta que se forma el complejo de número de coordinación más elevado, ML_N, con exclusión casi completa de todos los otros para concentraciones de ligando muy altas. A partir de las constantes de formación dadas anteriormente para el sistema Cd-CN, pueden dibujarse las gráficas que se muestran en la *figura 6-4.*

Cuando i aumenta, se observa casi siempre una disminución regular de K_i, aunque pueden presentarse excepciones ocasionales debido a efectos electrónicos o estéricos no usuales. La razón principal para la disminución es estadística. En una etapa cualquiera, por ejemplo ML_n a MI_{n+1}, existe cierta probabilidad de que los complejos ML_n ganen otro ligando y otra de que los ML_{n+1} lo pierdan. Es evidente que cuando n aumenta podrán perderse más ligandos y un número menor de sitios $(N - n)$ de la esfera de coordinación aceptarán ligandos adicionales. Por simples razones estadísticas, la magnitud de K_i tiende a disminuir aproximadamente un orden de magnitud de 0,5 en cada una de las etapas de la serie ML a ML_2,. . . ML_5 a ML_6.

Muchos métodos de análisis químico y separación están basados en la formación de complejos en disolución; la precisión y seguridad dependen del conocimiento de los valores de esas constantes. Por ejemplo, iones



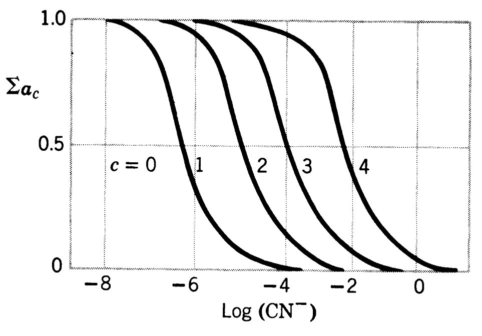


Figura 6-4 *Representaciones de las proporciones de diversos complejos* $[Cd(CN)_c]^{(2-c)+}$ en función de las concentraciones de los ligandos:

$$\alpha_c = [Cd(CN)_c]/Cd\ total \qquad \sum \alpha_c = \sum_{c=0}^{4} [Cd(CN)_c]$$

(Reproducida con permiso de *Modern Coordination Chemistry*, F. J. C. Rossotti, Eds., J. Lewis y R. G. Wilkins, Interscience, Nueva York Londres, 1960, pág. 10).

metálicos de transición diferentes pueden determinarse selectivamente ajustando la concentración de AEDT (página 151) y el pH, de manera que uno de esos iones esté principalmente no complejado mientras que el otro resulte fuertemente enlazado. De nuevo, las capacidades drásticamente diferentes del Ni^{2+} y Co^{2+} para formar complejos cloroaniónicos, MCl_3^- y MCl_4^{2-}, permitirán una separación neta utilizando columnas de cambio iónico. Como se indica en el capítulo 31, la presencia de iones metálicos en sistemas vivientes y su comportamiento en los mismos, están fuertemente relacionados con la formación de complejos.

6-7 El efecto quelato

Como regla general, un complejo que contiene uno (o más) anillos quelato de 5 o 6 miembros, resulta más estable (tiene una constante de formación más alta) que otro complejo lo más análogo posible que carezca de alguno o de todos los anillos quelato. Un ejemplo típico es:

$$Ni^{2+}(aq) + 6NH_3(aq) = [Ni(NH_3)_6]^{2+}(aq) \qquad \beta = 10^{8.6}$$

$$Ni^{2+}(aq) + 3H_2NCH_2CH_2NH_2(aq) = [Ni(H_2NCH_2CH_2NH_2)_3]^{2+}(aq) \qquad \beta = 10^{18.3}$$

El complejo con tres anillos quelato es aproximadamente 10^{10} veces más estable. ¿Por qué es cierto esto? Como ocurre con todas las cuestiones relativas a la estabilidad termodinámica, estamos tratando con cambios en la energía libre, $\Delta G°$, por lo que debemos investigar primero las contribuciones de entalpia y entropía para ver si cualquiera de ellas es la causa principal de la diferencia.

Las dos reacciones anteriores pueden compararse de manera más directa combinándolas en la ecuación:

$$Ni(NH_3)_6{}^{2+}(aq) + 3en(aq) = Nien_3{}^{2+}(aq) + 6NH_3(aq)$$

(en = etilendiamina)

para la que

$$K = 10^{9.7}$$
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -67 \text{ kJ mol}^{-1} = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ$$
$$\Delta H^\circ = -12 \text{ kJ mol}^{-1}$$
$$-T\,\Delta S^\circ = -55 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Es evidente que las dos magnitudes, entalpia y entropía, favorecen el complejo quelato, pero la contribución de la entropía es bastante más importante. Los datos para un gran número de reacciones de este tipo con muchos iones metálicos y ligandos diferentes, muestran que las contribuciones de la entalpia al efecto quelato son favorables unas veces y desfavorables otras, pero siempre relativamente pequeñas. La conclusión general es que *el efecto quelato es esencialmente un efecto de entropía.* La razón de esto es la siguiente.

El ion níquel está coordinado por seis moléculas de agua. En cada una de las dos primeras reacciones se liberan seis moléculas de H_2O cuando se coordinan los ligandos nitrogenados. A este respecto, los dos procesos son equivalentes. Sin embargo, en uno de los casos, *seis* moléculas NH_3 *pierden* su libertad al mismo tiempo y no existe cambio neto en el número de partículas. En el otro caso, sólo *tres* moléculas pierden su libertad y por tanto existe un aumento neto de tres moles de moléculas individuales. La reacción con 3 en produce un incremento mucho mayor en el desorden que aquella en la que participan 6 NH_3 y, por lo tanto, ΔS° es más positivo (más favorable) en el primer caso que en el último. Es fácil ver que este razonamiento es general para todos los casos en que se comparan un proceso de un quelato con otro de un compuesto que no lo es.

Otro modo de tratar esta materia consiste en imaginarse un ligando quelato con uno de sus átomos donadores unido a un ion metálico. El otro átomo donador no puede entonces situarse muy lejos y la probabilidad de que llegue también a unirse es mayor que si fuera una molécula enteramente independiente, con acceso al volumen completo de disolución. Este punto de vista explica fácilmente por qué disminuye el efecto quelato cuando aumenta el tamaño del anillo. El efecto es el mayor para anillos de cinco y seis miembros, llega a ser marginal para anillos de siete miembros y carece de importancia de aquí en adelante. Cuando el anillo que se forma es grande, la probabilidad de que el segundo átomo donador se una rápidamente al mismo átomo metálico no resulta ya grande comparada con la de su encuentro con un átomo metálico diferente, o con la disociación del primer átomo donador antes de que el segundo haga un contacto efectivo.

6-8
Reacciones de los complejos

Virtualmente, toda la química de los metales de transición y una gran parte del resto de la química inorgánica podría incluirse bajo el título anterior tomado en su sentido más amplio. En esta sección y en las siguientes, sólo se tratarán dos aspectos: las reacciones de desplazamiento de ligandos y de intercambio en disolución, y las de transferencia de electrones. En los capítulos 28 a 30 se estudiarán aspectos adicionales de esta materia con particular atención a los carbonilos metálicos y tipos de complejos organometálicos.

Se denomina *labilidad* a la capacidad de un ion complejo para participar en reacciones que dan como resultado la sustitución de uno o más ligandos de la esfera de coordinación por otros. Aquellos complejos en los que las reacciones de este tipo son muy rápidas se llaman *lábiles*, mientras que aquellos cuyas reacciones proceden sólo lentamente o no lo hacen en absoluto se denominan *inertes*. Conviene recalcar que estos dos términos se refieren a las velocidades de las reacciones y no deben confundirse con los términos estable e inestable, que se refieren a la tendencia termodinámica de las especies a existir bajo condiciones de equilibrio. Un ejemplo sencillo de esta distinción es el del ion $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ que persiste durante días en medio ácido, debido a su inercia cinética o falta de labilidad a pesar del hecho de que es termodinámicamente inestable, como muestra la constante de equilibrio siguiente:

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + 6H_3O^+ = [Co(H_2O)_6]^{3+} + 6NH_4^+ \qquad K \sim 10^{25}$$

En contraste, la estabilidad del $Ni(CN)_4{}^{2-}$ es extremadamente elevada,

$$[Ni(CN)_4]^{2-} = Ni^{2+} + 4CN^- \qquad K \sim 10^{-22}$$

pero la velocidad de intercambio de los iones CN^- con los isotópicamente marcados CN^- añadidos a la disolución es muy rápida para ser medida por técnicas ordinarias. Por supuesto, esta falta de cualquier relación necesaria entre estabilidad termodinámica y labilidad cinética se encuentra, de manera general, en la química, pero su apreciación aquí es especialmente importante.

Taube ha propuesto una definición práctica de los términos lábil e inerte. Complejos inertes son aquellos cuyas reacciones de desplazamiento de ligandos son demasiado lentas (tiempos de semireacción de un minuto o más) para que puedan ser estudiadas por experimentos cinéticos "clásicos", es decir, aquellos en los que los reactivos se vierten juntos en un recipiente, pudiendo seguir el observador directamente las variaciones de la densidad óptica, pH, evolución gaseosa y otros. Complejos lábiles son aquellos que reaccionan con tal rapidez que deben emplearse métodos "modernos" como sistemas de flujo, dispositivos de mezcla especialmente rápidos, registros electrónicos de respuesta rápida e incluso los denominados métodos de relajamiento para seguirlos.

En la primera serie de transición, resultan lábiles casi todos los complejos octaédricos, salvo los de Cr^{III} y Co^{III}; esto es, los complejos ordinarios entran en equilibrio con ligandos adicionales, incluyendo el H_2O, de forma tan rápida, que mediante las técnicas ordinarias de medida cinética, las reacciones aparentan ser instantáneas. Los complejos de Cr^{III} y Co^{III} sufren reacciones de sustitución de ligandos con tiempos de semirreacción del orden de horas, días o incluso semanas, a 25° C.

En las reacciones de sustitución de ligandos pueden considerarse dos posibilidades mecanísticas extremas. En primer lugar, existe el mecanismo S_N1 en el que el complejo se disocia perdiéndose el ligando que va a ser reemplazado y ocupando el nuevo ligando a continuación la vacante en la capa de coordinación. Esta vía puede representarse así:

$$[L_5MX]^{n+} \xrightarrow{\text{Lenta}} X^- + \underset{\substack{\text{Intermedio}\\ \text{pentacoordinado}}}{[L_5M]^{(n+1)+}} \xrightarrow[\text{Rápida}]{+Y^-} [L_5MY]^{n+}$$

El hecho importante aquí radica en que la etapa primera, en la que se pierde X^-, se efectúa de manera *relativamente* lenta, determinando así la velocidad a la que puede ocurrir el proceso completo. En otras palabras, una vez que se forma el complejo intermedio que es sólo 5-coordinado, reaccionará con el nuevo ligando, Y^-, de manera casi instantánea. La ley de velocidad para tal proceso es

$$v = k[L_5MX] \qquad (6\text{-}1)$$

Cuando este mecanismo es operativo, la velocidad de reacción necesariamente es directamente proporcional a la concentración de $[L_5MX]^{n+}$ pero es independiente de la concentración del nuevo ligando Y^-. El símbolo S_N1 se establece para *sustitución, nucleofílica, unimolecular.*

El otro camino extremo para el intercambio de ligandos es el mecanismo S_N2. En este caso, el nuevo ligando ataca directamente el complejo original para formar un complejo activado 7-coordinado que luego expulsa el ligando desplazado, como se indica en este esquema:

$$[L_5MX]^{n+} + Y^- \xrightarrow{\text{Lenta}} \left[L_5M \begin{matrix} \diagup X \\ \diagdown Y \end{matrix} \right]^{(n-1)+} \xrightarrow{\text{Rápida}} [L_5MY]^{n+} + X^-$$

Cuando este mecanismo es operativo, la velocidad de reacción será proporcional a la concentración de $[L_5MX]^{n+}$ y a la de Y^-, siendo la ley de velocidad

$$v = k[L_5MX][Y^-] \qquad (6\text{-}2)$$

El símbolo S_N2 se establece para *sustitución, nucleofílica, bimolecular.*

Desgraciadamente, estos dos mecanismos extremos son sólo eso —extremos— y los mecanismos reales rara vez son tan simples. Es más realista reconocer que es probable que tenga lugar algún grado de formación de enlace, antes de que la ruptura del enlace sea completa, es decir, el estado de transición puede no consistir ya en especies verdaderamente 5-coordinadas o en aquellas en las que los grupos que *se van* o que *vienen* están fuertemente unidos al mismo tiempo. En consecuencia, utilizaremos los términos S_N1 y S_N2 no para describir necesariamente a los mecanismos extremos sino a aquellos que pueden sólo aproximarse a estos extremos.

La materia se complica aún más, puesto que una ley de velocidad del tipo (6-1) o (6-2) no demuestra que la reacción proceda por un mecanismo S_N1 o S_N2, incluso aunque fuera de manera aproximada. Los tres casos más importantes para ilustrar esto son 1) la intervención de un disolvente, 2) la formación de un par iónico y 3) la formación de una base conjugada.

1. **Intervención del disolvente.** La mayoría de las reacciones de los complejos se han estudiado en el agua, que es por sí misma un ligando, y que está presente en concentración elevada y efectivamente constante (~55,5 M). De este modo, la ley de velocidad (6-1) puede cumplirse incluso si el curso real de la reacción fuera

$$[L_5MX] + H_2O \longrightarrow [L_5MH_2O] + X \qquad \text{Lenta} \qquad (6\text{-}3a)$$

$$[L_5MH_2O] + Y \longrightarrow [L_5MY] + H_2O \qquad \text{Rápida} \qquad (6\text{-}3b)$$

Por otra parte, a partir solamente de la ley de velocidad no puede decidirse si (6-3a) o (6-3b) corresponderán a procesos de tipo S_N1 o S_N2.

2. **Formación de un par iónico.** Cuando el complejo reaccionante es un catión y el grupo que entra un anión, especialmente cuando uno de ellos o los dos poseen cargas altas, se formarán en alguna extensión pares iónicos (o *complejos de esfera externa,* como también se denominan) con una

$$[L_5MX]^{n+} + Y^{m-} = \{[L_5MX]Y\}^{n-m} \qquad (6\text{-}4)$$

constante de equilibrio *K.* En general, estas constantes de equilibrio están comprendidas en el intervalo de 0.1 a 20. Si el único camino mediante el que $[L_5MX]^{n+}$ y Y^{m-} pueden reaccionar con velocidad significativa supone la formación preliminar de un par iónico, la ley de velocidad puede ser entonces

$$v = k'K[L_5MX][Y] = k''[L_5MX][Y] \qquad (6\text{-}5)$$

que tiene la misma forma que la ley de velocidad (6-2). Unicamente por experimentos adicionales podemos saber si la reacción es verdaderamente

del tipo $S_N 2$ en el sentido de la ecuación 6-2 o si se supone la formacion de pares iónicos. Incluso si se demuestra que se forma el par iónico (lo que se determina con frecuencia) permanece sin respuesta la manera en que el mismo par iónico se transforma en los productos, puesto que pueden tener lugar todos los procesos $S_N 1$, $S_N 2$ o de participación del disolvente.

3. **Formación de una base conjugada.** Siempre que se encuentra una ley de velocidad que contenga al $[OH]^-$ se plantea la cuestión de conocer si el ion OH^- ataca realmente al metal mediante una reacción $S_N 2$ en el sentido de la ecuación 6-2, o de si aparece en la ley de velocidad porque reacciona rápidamente primero para separar un protón del ligando, formando la base conjugada (BC) que luego reacciona según la secuencia siguiente:

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + OH^- = [Co(NH_3)_4(NH_2)Cl]^+ + H_2O \quad \text{Rápida} \qquad (6\text{-}6a)$$

$$[Co(NH_3)_4(NH_2)Cl]^+ \xrightarrow[\text{después } H^+]{+Y^-} [Co(NH_3)_5Y]^{2+} + Cl^- \quad \text{Lenta} \qquad (6\text{-}6b)$$

En los casos en que (6-6b) tiene lugar mediante un mecanismo $S_N 1$, el mecanismo total representado por (6-6a) y (6-6b) se denomina mecanismo BC $S_N 1$. Es evidente que si no hay un átomo de hidrógeno protónico disponible [o si se conoce que un proceso como (6-6a) es demasiado lento] la aparición de $[OH]^-$ en la ley de velocidad debe indicar probablemente un auténtico proceso $S_N 2$.

6-9
Intercambio de agua y formación de complejos a partir de aquaiones

Puesto que la mayoría de las reacciones en las que se forman los complejos tienen lugar en disolución acuosa, una de las principales que deben estudiarse y entenderse es aquella en que las moléculas de agua que rodean a un catión en disolución acuosa se separan de la capa de coordinación y se sustituyen por otros átomos ligandos. Aquí se incluye el caso en el que el nuevo ligando es simplemente otra molécula de agua, o reacción de intercambio de agua.

Con pocas excepciones, como por ejemplo $Cr(H_2O)_6{}^{3-}$ y $Rh(H_2O)_6)^{3+}$, estas reacciones son muy rápidas y deben estudiarse por métodos de relajamiento. En la *figura 6-5* se muestra un estudio de los resultados. Aunque todos los que aparecen son "rápidos", se cubre un intervalo de velocidad de 10^{10}. Las razones para las variaciones se comprenden sólo de manera parcial. Una relación que resulta evidente con frecuencia es que en una serie como la de Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, iones alcalinos o alcalinotérreos, la velocidad aumenta con el tamaño iónico. Esto se debe a que, a carga y número de coordinación constantes, la fuerza de unión de las moléculas de

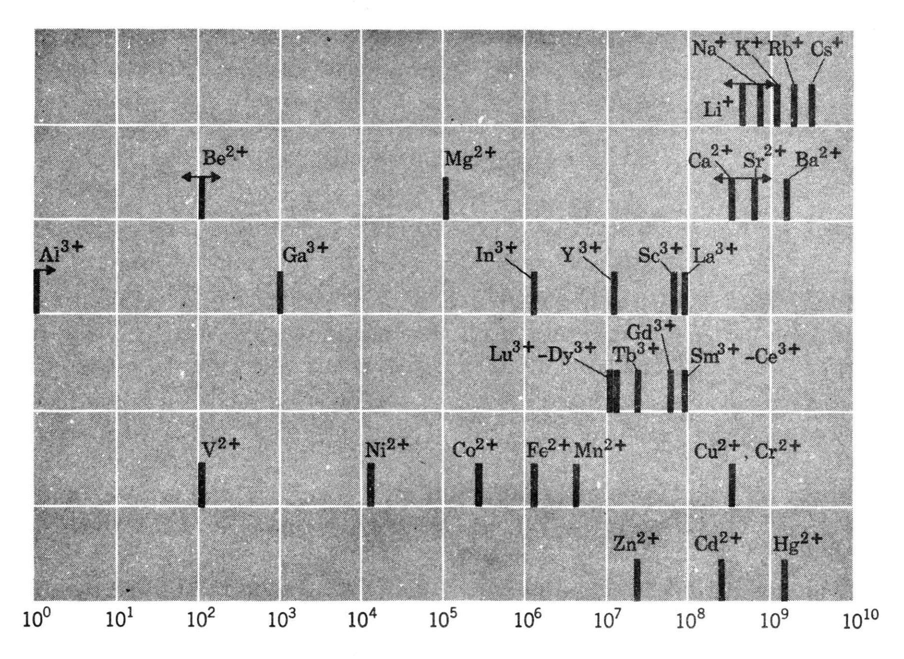


Figura 6-5 *Constantes de velocidad características (seg^{-1}) para sustituciones de H_2O de esfera interna en varios aquaiones. Adaptado de M. Eigen,* Pure Appl. Chem., *1963, 6, 105, con datos revisados y suministrados amablemente por M. Eigen. Véase también H. P. Bennetto y E. F. Caldin,* J. Chem. Soc. A, *1971, 2198*

agua disminuye cuando el ion es mayor y las moléculas de agua pueden disociarse más fácilmente del complejo.

Se han hecho dos observaciones generales importantes relativas a las velocidades de combinación de los aquaiones con otros ligandos para formar complejos:

1. Las velocidades para un ion determinado muestran poca o ninguna dependencia (menor que un factor de 10) con la identidad del ligando.

2. Las velocidades para cada ion son prácticamente las mismas que la de intercambio de agua para dicho ion, normalmente ~10 veces más lenta. La explicación más razonable para estas observaciones es que la reacción total, con una constante de velocidad aparente k_{obs}, tiene lugar en las tres etapas siguientes:

$$[M(H_2O)_6]^{n+} + X^- \overset{K}{=} \{[M(H_2O)_6]X\}^{(n-1)+}$$

$$\{[M(H_2O)_6]X\}^{(n-1)+} \xrightarrow{k_{aq}} \{[M(H_2O)_5]X\}^{(n-1)+} + H_2O$$

$$\{[M(H_2O)_5]X\}^{(n-1)+} \xrightarrow[\text{rápida}]{\text{Muy}} [M(H_2O)_5X]^{(n-1)+}$$

En la primera etapa se forma un par iónico (también denominado un complejo de esfera externa), con una constante de equilibrio K (usualmente ≈ 1). A partir de esta especie se pierde a continuación una molécula de

agua coordinada con casi la misma constante de velocidad, k_{aq}, que para el mismo ion hexaaqua sencillo. En la tercera etapa, que es muy rápida y puede no distinguirse de la segunda, el ligando X^- se introduce en la esfera de coordinación. Entonces la velocidad de la reacción completa, v, está determinada por:

$$\begin{aligned} v &= k_{obs}[M(H_2O)_6{}^{n+}][X^-] \\ &= k_{aq}[M(H_2O)_6X^{(n-1)+}] \\ &= k_{aq}K[M(H_2O)_6{}^{n+}][X^-] \end{aligned}$$

De este modo la constante de velocidad observada, k_{obs}, es igual a Kk_{aq}. Para un ion metálico determinado y los aniones comunes, X^-, los valores de K no variarán demasiado, de acuerdo con la observación.

6-10
Reacciones de desplazamiento de ligandos en complejos octaédricos

Una ecuación general para una reacción de desplazamiento de ligandos es

$$[L_nMX] + Y = [L_nMY] + X$$

El caso especial en disolución acuosa en que Y es H_2O (u OH^-) es de enorme importancia. Parece que existen pocas reacciones, si es que las hay, en las que X no sea sustituido primero por H_2O y sólo después el otro ligando, Y, entre en el complejo desplazando al agua. De esta forma nuestra discusión se restringirá casi enteramente a la materia de la reacción de *hidrólisis*.

Las velocidades de hidrólisis de los complejos amminados de cobalto(III) son dependientes del pH y en general siguen la ley de velocidad

$$v = k_A[L_5CoX] + k_B[L_5CoX][OH^-] \qquad (6\text{-}7)$$

En general, k_B (para la *hidrólisis básica*) es unas 10^4 veces k_A (para la *hidrólisis ácida*).

Hidrólisis ácida. Consideraremos primero el término $k_A[L_5CoX]$. Puesto que el ligando que entra es el H_2O, que está presente en concentraciones altas (55,5 *M*) y efectivamente constantes, la ley de velocidad no dice *nada* sobre el orden en el H_2O; el motivo para decidir si este proceso es asociativo (S_N2) o disociativo (S_N1) debe buscarse en otro lugar.

Parece que la mayoría de las reacciones de sustitución en los complejos octaédricos se llevan a cabo mediante un camino esencialmente disociativo (S_N1), pero pueden existir algunas excepciones importantes. Los tipos de experimentos que pueden arrojar luz sobre este punto son a la vez sutiles y no enteramente concluyentes. Por estas razones no se estudiarán aquí explícitamente.

Hidrólisis básica. Durante mucho tiempo se ha discutido la interpretación de un término del tipo $k_B[ML_5X][OH]^-$ en la ley de velocidad para la hidrólisis básica. Por supuesto, puede interpretarse como la representación de un proceso S_N2 genuino, realizando el OH^- un ataque nucleofílico. Sin embargo, debe considerarse también la posibilidad de un mecanismo BC S_N1, analizado anteriormente. Existen argumentos sobre ambas posibilidades y es posible, desde luego, que el mecanismo pueda variar para complejos diferentes. Los estudios sobre la hidrólisis básica de compuestos octaédricos se han relacionado hasta ahora fundamentalmente con los de Co^{III} pudiendo asegurarse ahora de manera razonable que el mecanismo que predomina en estos compuestos es, de hecho, el BC S_N1.

La hidrólisis básica de los complejos de Co^{III} es en general mucho más rápida que la ácida, es decir, $k_B \gg k_A$ en la ecuación 6-7. Esto ya es por sí mismo una evidencia contra un mecanismo S_N2 simple y, por tanto, a favor del mecanismo BC S_N1, ya que no hay razón para esperar que el OH^- sea únicamente capaz de un ataque nucleofílico sobre el metal. En las reacciones de los complejos cuadrados, dicho ion vuelve a actuar como nucleófilo claramente inferior hacia el Pt^{II}.

El mecanismo BC S_N1 requiere por supuesto que el complejo reaccionante tenga por lo menos un átomo de hidrógeno protónico en uno de los ligandos que no cambian, y que la velocidad de reacción de este hidrógeno sea rápida comparada con la de desplazamiento de ligandos. Se ha encontrado que las velocidades de intercambio protónico en muchos complejos sometidos a hidrólisis básica rápida son, de hecho, unas 10^5 veces más rápidas que la misma hidrólisis [por ej., en el $Co(NH_3)_5Cl^{2+}$ y $Coen_2HN_3Cl^{2+}$]. Esas observaciones están de acuerdo con el mecanismo BC S_N1 pero no aportan pruebas positivas sobre él.

Si el mecanismo de la base conjugada es verdaderamente correcto, subsiste aún la cuestión de conocer la razón por la que la base conjugada disocia tan fácilmente para liberar el ligando X. Dada la acidez tan extremadamente baja de las aminas coordinadas, la concentración de la base conjugada es una fracción muy pequeña de la concentración total del complejo. De este modo, su reactividad es enormemente mayor, por un factor mucho más alto que la simple razón k_B/k_A. Puede calcularse que la razón de las velocidades de hidrólisis del $[Co(NH_3)_4NH_2Cl]^+$ y $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ debe ser mayor que 10^6. En los esfuerzos realizados para dar cuenta de esta reactividad, se han considerado dos hechos relativos a la base conjugada. En primer lugar está la existencia del obvio efecto de carga. La base conjugada posee una carga positiva inferior en una unidad a la del complejo del que se deriva. Aunque es difícil construir un argumento riguroso, parece completamente improbable que el efecto de carga pueda dar cuenta por sí mismo de la enorme diferencia de velocidad existente. Se ha propuesto que el ligando amida podría labilizar el grupo que no permanece, X, por combinación de la repulsión electrónica en el estado fundamental y una contribución enlazante π a la estabilidad del intermedio 5-coordinado, como sugiere la *figura 6-6*

$$H_2\ddot{N}-Co-X \longrightarrow H_2N{=}Co + :X^-$$

Figura 6-6 *Esquema que muestra la forma en que un grupo amida puede promover la disociación de otro ligando,* X.

Sin embargo, algunos investigadores consideran observaciones que contradicen también esta explicación y, en consecuencia, continúa sin establecerse la razón por la que la base conjugada es hiper-reactiva.

Ataque electrofílico sobre los ligandos. Existen reacciones conocidas en las que el intercambio de ligandos no implica la ruptura de los enlaces metal-ligando, sino que en vez de esto, los enlaces existentes en los mismos ligandos se rompen y vuelven a formarse. Un caso bien conocido es la hidrólisis de los carbonato-complejos. Cuando se emplea agua isotópicamente marcada, $H_2{}^*O$, se encuentra que el *O no entra en la esfera de coordinación del ión durante la hidrólisis.

$$[Co(NH_3)_5OCO_2]^+ + 2H_3{}^*O^+ \quad [Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + 2H_2{}^*O + CO_2$$

El camino más probable para esta reacción implica el ataque protónico sobre el átomo de oxígeno unido al Co seguido por la expulsión de CO_2 y la protonación posterior del hidroxocomplejo (ecuación 6-8). Análogamente, en la reacción de $NO_2{}^-$ con el ion pentaminaquacobalto(III).

$$\left\{ Co(NH_3)_5-O\cdots C(=O)O \;;\; O\cdots H^+ \cdots OH_2 \right\}_{\text{Estado de transición}} \longrightarrow [Co(NH_3)_5-OH]^{2+} \xrightarrow{+H^+} [Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} \qquad (6\text{-}8)$$

los estudios de marcado isotópico muestran que el oxígeno situado originalmente en el H_2O enlazada, se convierte en el $NO_2{}^-$ unido al ion central. Este importante resultado se explica por la secuencia de reacciones y (ecuación 6-9):

$$2NO_2{}^- + 2H^+ = N_2O_3 + H_2O$$

$$[Co(NH_3)_5{}^*OH]^{2+} + N_2O_3 \longrightarrow \left\{ (NH_3)_5CO-{}^*O\cdots H \;;\; ON\cdots ONO \right\}_{\text{Estado de transición}}$$

Rápida

$$HNO_2 + [Co(NH_3)_5{}^*ONO]^{2+} \xrightarrow{\text{Lenta}} [Co(NH_3)_5(NO{}^*O)]^{2+} \qquad (6\text{-}9)$$

6-11
Reacciones de desplazamiento de ligandos en complejos cuadrados

En los complejos cuadrados, el problema mecanístico es más directo y por tanto, se entiende mejor. Podría esperarse que los complejos 4-coordinados reaccionaran más probablemente que los octaédricos mediante un mecanismo S_N2; estudios amplios sobre compuestos de Pt^{II} han demostrado que esto es cierto.

En reacciones en disolución acuosa del tipo de la ecuación 6-10, la ley de velocidad toma la forma general de la ecuación 6-11. Se cree que el segundo

$$PtL_nCl_{4-n} + Y = PtL_nCl_{3-n}Y + Cl^- \tag{6-10}$$

$$v = k[PtL_nCl_{4-n}] + k'[PtL_nCl_{4-n}][Y] \tag{6-11}$$

término corresponde a una reacción S_N2 genuina de Y con el complejo, mientras que el primero representa un método en dos pasos en el que un Cl^- es sustituido primero por H_2O (probablemente también por un mecanismo S_N2) en la etapa determinante de la velocidad, seguido por una sustitución relativamente rápida del H_2O por Y.

Se ha encontrado que las velocidades de reacción (ecuación 6-10) para la serie de cuatro complejos en los que L = NH_3 e Y = H_2O, varían solamente por un factor de 2. Se trata de una variación notablemente pequeña, puesto que la carga del complejo cambia desde −2 a +1 cuando *n* lo hace desde 0 hasta 3. Puesto que la ruptura del enlace Pt-Cl debe ir haciéndose cada vez más difícil en esta serie mientras que la atracción del Pt por un nucleófilo aumentará en el mismo orden, la constancia virtual de la velocidad indica un proceso S_N2 en el que la ruptura del enlace Pt-Cl y la formación del enlace Pt. . .OH_2 son de importancia comparable.

En la *figura 6-7* se muestra una representación general del curso

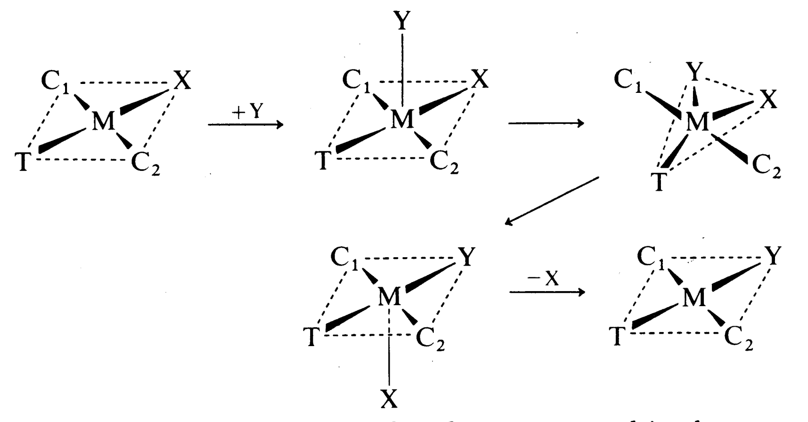


Figura 6-7 *Curso del desplazamiento de ligandos en un complejo plano y estructura bipiramidal trigonal pentacoordinada del estado de transición.*

estereoquímico de las reacciones de desplazamiento en complejos cuadrados. Debe observarse con atención el hecho de que este proceso es completamente estereoespecífico: los materiales de partida *cis* y *trans* conducen, respectivamente a productos *cis* y *trans*. No se conoce si cualquiera de las tres configuraciones intermedias posee bastante estabilidad para ser considerada como intermedio real en vez de simplemente fases del complejo activado.

Aunque la evidencia no es completa, parece probable que el mecanismo S_N2 es también válido para las reacciones de complejos cuadrados diferentes a los de Pt^{II}, tales como los de Ni^{II}; Pd^{II}, Rh^{I}, Ir^{I} y Au^{III}.

El orden de fuerza nucleofílica de los ligandos que entran, o sea, el orden de las constantes de velocidad k' en la ecuación 6-11 para las reacciones de sustitución del Pt^{II}, es

$$F^- \sim H_2O \sim OH^- < Cl^- < Br^- \sim NH_3 \sim \text{olefinas} < C_6H_5NH_2 < C_5H_5N < NO_2^- < N_3^- < I^- \sim SCN^- \sim R_3P$$

El efecto trans. Este efecto es un hecho particular de las reacciones de desplazamiento de ligandos en complejos cuadrados que resulta de menor importancia en las reacciones de complejos octaédricos excepto en algunos casos especiales. Consideremos la reacción general (6-12):

$$[PtLX_3]^- + Y^- \quad [PtLX_2Y]^- + X^- \qquad (6\text{-}12)$$

Estéricamente, existen dos productos de reacción posibles, con orientación *cis* y *trans* de Y con respecto a L. Se ha observado que las proporciones relativas de los productos *cis* y *trans* varían mucho, con el ligando L. Por otra parte en las reacciones de tipo (6-13) pueden producirse uno o los dos isómeros indicados. En estos y en otros tipos de reacciones se ha encontrado que existe una serie bastante amplia de ligandos que pueden ordenarse por su capacidad para facilitar la sustitución en la posición *trans* respecto de ellos mismos. Este fenómeno se conoce como *efecto trans*.

$$\begin{bmatrix} L & & X \\ & Pt & \\ L' & & X \end{bmatrix} + Y^- \longrightarrow X^- + \begin{bmatrix} L & & X \\ & Pt & \\ L' & & Y \end{bmatrix} \text{ o bien } \begin{bmatrix} L & & Y \\ & Pt & \\ L' & & X \end{bmatrix} \qquad (6\text{-}13)$$

El orden aproximado de aumento de la influencia *trans* es:

$$H_2O, OH^-, NH_3, py < Cl^-, Br^- < -SCN^-, I^-, NO_2^-, C_6H_5^- < SC(NH_2)_2, CH_3^- < H^-, PR_3 < C_2H_4, CN^-, CO$$

Debe recalcarse que el efecto *trans* se define aquí únicamente como fenómeno cinético. Es el efecto de un grupo coordinado sobre la velocidad de sustitución en la posición *trans* respecto a él mismo en un complejo cuadrado u octaédrico.

La serie de efecto *trans* ha demostrado ser muy útil para la racionalización de procedimientos sintéticos conocidos y para idear otros nuevos. Como ejemplo consideraremos la síntesis de los isómeros *cis* y *trans* del compuesto $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. La síntesis del isómero *cis* se logra por tratamiento del ion $[PtCl_4]^{2-}$ con amoniaco (reacción 6-14). Puesto que el Cl^- tiene una influencia dirigida *trans* mayor que la del NH_3, la sustitución de NH_3 en $[Pt(NH_3)Cl_3]^-$ ocurrirá menos probablemente en la posición *trans* con respecto al NH_3 ya presente y, por lo tanto, se favorecerá la formación

$$\begin{array}{ccc} Cl & & Cl \\ & Pt & \\ Cl & & Cl \end{array} \xrightarrow{NH_3} \begin{array}{ccc} Cl & & NH_3 \\ & Pt & \\ Cl & & Cl \end{array} \xrightarrow{NH_3} \begin{array}{ccc} Cl & & NH_3 \\ & Pt & \\ Cl & & NH_3 \end{array} \qquad (6\text{-}14)$$

del isómero *cis*. El isómero *trans* se sintetiza tratando $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ con Cl^-(reacción 6-15). En este caso la superior influencia dirigida *trans* del Cl^- origina que el segundo Cl^- entre en posición *trans* con respecto al primero produciéndose *trans*–$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

$$\begin{array}{ccc} H_3N & & NH_3 \\ & Pt & \\ H_3N & & NH_3 \end{array} \xrightarrow{Cl^-} \begin{array}{ccc} H_3N & & NH_3 \\ & Pt & \\ H_3N & & Cl \end{array} \xrightarrow{Cl^-} \begin{array}{ccc} Cl & & NH_3 \\ & Pt & \\ H_3N & & Cl \end{array} \qquad (6\text{-}15)$$

Cualquier teorización sobre el efecto *trans* debe reconocer el hecho de que las estabilidades de *ambos* complejos, en estado fundamental y activado, deben tenerse en cuenta, puesto que dicho efecto es un fenómeno cinético dependiente de las energías de activación. La energía de activación puede resultar afectada por variaciones de una u otra de estas energías o por cambios en ambas.

El intento más antiguo para explicar el efecto *trans* fue el denominado teoría de polarización de Grinberg, relacionada principalmente con los efectos en el estado fundamental. Esta teoría postula una distribución de carga como la que muestra la *figura 6-8*. La carga primaria del ion metálico induce un dipolo en el ligando L que a su vez induce otro en el metal. La orientación de este dipolo sobre el metal es tal, que repele la carga negativa en el ligando X *trans*. Por lo tanto, X está menos atraído por el átomo metálico debido a la presencia de L. Esta teoría condujo a la expectativa de que la magnitud del efecto *trans* de L y su polarizabilidad deberían estar relacionadas uniformemente, observándose tal correlación en algunos ligandos de la serie del efecto *trans*, por ejemplo, H^-, $I^- > Cl^-$. En resumen, esta teoría establece que el efecto *trans* es atribuible a la debilitación en el estado fundamental del enlace al ligando que debe ser desplazado.

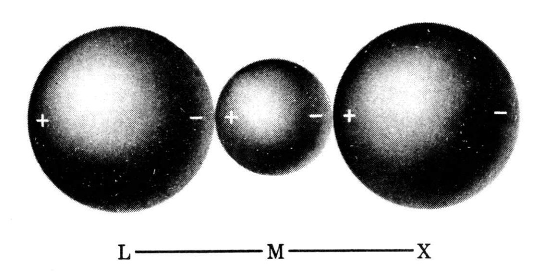


Figura 6-8 *Disposición de dipolos de acuerdo con la teoría de la polarización del efecto trans.*

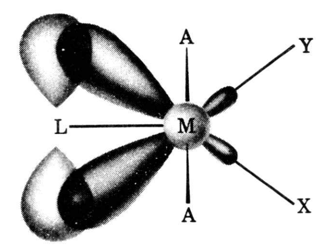


Figura 6-9 *Complejo activado* **bpt** *5-coordinado postulado para la reacción de Y con trans*-Ma_2LX *en la que se desplaza* X.

Una teoría alternativa del efecto *trans* se desarrolló con especial referencia a la actividad de ligandos tales como fosfinas, CO y olefinas, conocidos como ácidos fuertes π (véase el capítulo 28 para detalles posteriores). Este modelo atribuye dicha efectividad de manera principal a la capacidad de tales moléculas para estabilizar el estado de transición o estado intermedio 5-coordinado. Por supuesto, este modelo es aplicable en el único caso de que las reacciones sean bimoleculares; existe buena evidencia de que esto es cierto en la gran mayoría de los casos, si no lo es en todos. La *figura 6-9* muestra la forma en que la capacidad de un ligando para retirar densidad electrónica $d\pi$ metálica aceptándola en sus propios orbitales vacíos π o π^*, puede exaltar la estabilidad de una especie en la que el ligando entrante, Y, y el saliente, X, están enlazados simultáneamente al átomo metálico.

Muy recientemente se ha obtenido evidencia que muestra que incluso en aquellos casos en los que la estabilización de un complejo activado 5-coordinado puede ser importante, existe todavía un efecto de estado fundamental –debilitamiento y polarización del enlace *trans*. En el anión $C_2H_4PtCl_3^-$, el enlace Pt-Cl *trans* respecto al etileno es ligeramente más largo que los *cis*, la frecuencia de tensión Pt-Cl-*trans* es menor que la media de las dos frecuencias Pt-Cl*cis*, existiendo evidencia de que el átomo de Cl-*trans* está unido más iónicamente.

El consenso actual de opinión entre los investigadores en este campo parece ser que en cada caso y en la serie completa de ligandos cuyo efecto *trans* se ha estudiado, pueden intervenir en alguna extensión y al mismo tiempo el debilitamiento del enlace en el estado fundamental y las reglas

que estabilizan el estado activado. En el caso de un ion hidruro o de un grupo metilo es probable que ocurra el caso extremo de debilitamiento del enlace puro en el estado fundamental. En las olefinas, el efecto de estado fundamental puede tener una función secundaria comparado con el de estabilización del estado activado, aunque la importancia relativa de los dos efectos en esos casos sigue siendo materia de especulación, siendo necesarios estudios adicionales.

Racemización de complejos tris-quelato. Como se ha establecido previamente, estos complejos existen en configuraciones enantiomorfas, Λ y Δ (*figura 6-3*). A diversas velocidades que dependen del ion metálico implicado y de las condiciones experimentales, dichas formas pueden interconvertirse, pudiendo ocurrir la racemización de una muestra que contenga únicamente uno de los enantiomorfos, es decir, que dicha muestra llegue a ser una mezcla de ambas formas en cantidades iguales. Los caminos posibles para la racemización se dividen en dos amplias categorías: 1) aquellas en que no ocurre ruptura de los enlaces metal-ligando, y 2) aquellas con ruptura de enlace.

Dos vías posibles sin ruptura de enlace que han sido ampliamente estudiadas son el giro trigonal (o Bailar) y el rómbico (Ray-Dutt), que se muestran en la *figura 6-10*, (*a*) y (*b*). Pueden imaginarse muchos caminos de tipo disociativo (ruptura de enlace): uno es el que se muestra en la *figura 6-10* (*c*). Parece que la racemización que se presenta más a menudo, se produce por alguna vía que implica la ruptura de enlace, aunque en unos pocos casos existe evidencia de giro trigonal. También parece que

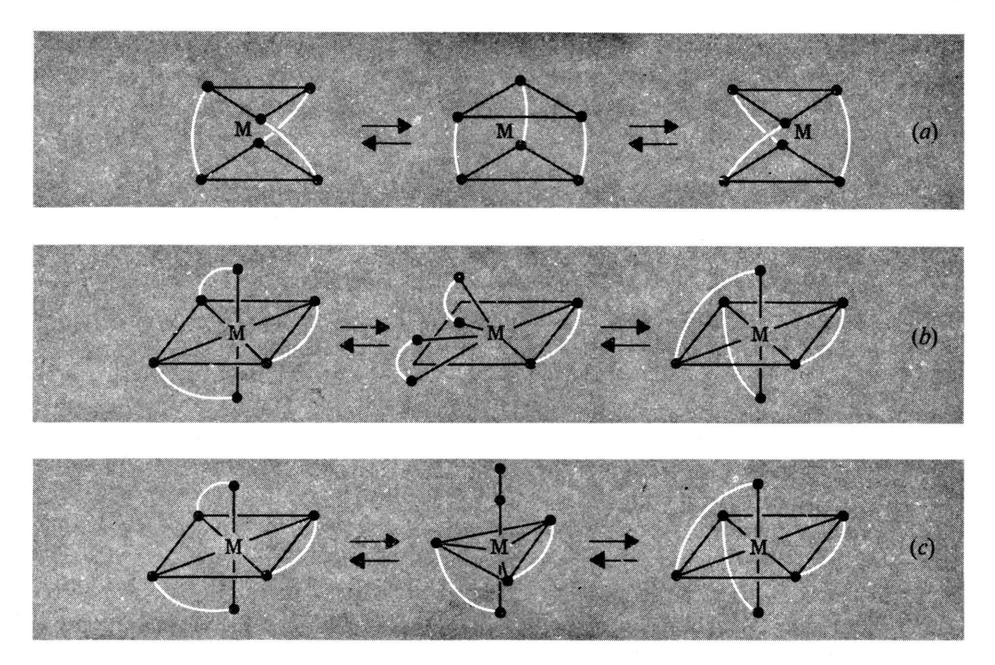


Figura 6-10 *Tres vías posibles de racemización de un complejo trisquclato. (a) Giro trigonal. (b) Giro rómbico. (c) Una de las muchas vías que implican ruptura de enlace.*

este giro resulta favorecido cuando los ligandos bidentados poseen una "garra" corta (los átomos donadores están muy próximos), ya que esto llevaría a una estructura distorsionada que puede girar más fácilmente. Este punto se estudiará posteriormente en la sección 6-13.

6-12
Reacciones de transferencia de electrones

Son las reacciones en que dos complejos se aproximan y un electrón pasa del uno al otro. En algunos casos se produce un cambio simultáneo o inmediatamente posterior en la capa de coordinación de uno o de ambos compuestos, aunque no necesariamente. Normalmente los complejos son de tal naturaleza que la reacción implica un cambio químico neto. Esa reacción se denomina reacción redox (oxidación-reducción), por ejemplo,

$$Fe^{2+}(aq) + Ce^{4+}(aq) = Fe^{3+}(aq) + Ce^{3+}(aq)$$

Sin embargo, existen casos en los que no se produce cambio químico neto, por ejemplo,

$$*Fe(CN)_6{}^{2-} + Fe(CN)_6{}^{3-} = *Fe(CN)_6{}^{3-} + Fe(CN)_6{}^{2-}$$

Estas reacciones se denominan de *intercambio electrónico*. Por supuesto, sólo pueden seguirse empleando trazadores isotópicos o ciertas técnicas de resonancia magnética. No obstante, poseen interés precisamente porque la energía libre del sistema no experimenta cambio neto y la curva de energía frente a la coordenada de reacción (*figura 6-11*) es simétrica.

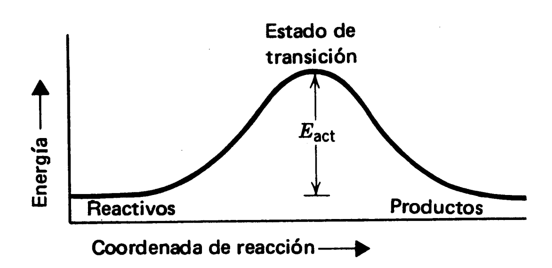


Figura 6-11 *Gráfico de la energía frente a la coordenada de reacción para una reacción de intercambio electrónico en la que los reaccionantes y los productos son idénticos.*

Existen dos mecanismos generales bien establecidos para los procesos de transferencia electrónica. En el primero, denominado *mecanismo de esfera externa*, cada complejo retiene completamente su propia capa de coordinación y el electrón debe pasar a través de ambas. Por supuesto, ésta es una afirmación puramente formal, que no quiere decir que el "mismo" electrón deje un átomo metálico y llegue al otro. En el segundo caso, o

mecanismo de esfera interna, los dos complejos forman un intermedio en el que por lo menos un ligando está compartido, esto es, pertenece simultáneamente a las dos capas de coordinación.

Mecanismo de esfera externa. Este mecanismo es el correcto cuando las dos especies que participan en la reacción sufren reacciones de intercambio de ligandos más lentamente que el modo como participan en procesos de transferencia electrónica. Un ejemplo es la reacción

$$[Fe^{II}(CN)_6]^{4-} + [Ir^{IV}Cl_6]^{2-} \rightleftharpoons [Fe^{III}(CN)_6]^{3-} + [Ir^{III}Cl_6]^{3-}$$

en la que los dos reactivos están clasificados como inertes ($t_{1/2}$ para la hidrólisis de una disolución o.1 $M > 1$ ms) pero la reacción redox tiene una constante de velocidad de 10^5 1 mol^{-1} seg^{-1} a 25° C.

La tabla 6-1 recoge algunas reacciones de intercambio electrónico que se cree que proceden por el mecanismo de esfera externa. El intervalo cubierto por las constantes de velocidad es muy grande extendiéndose desde 10^{-4} hasta tal vez cerca del límite de control de difusión (~ 10^9).Es posible justificar cualitativamente las variaciones de velocidades observadas en las especies reaccionantes en términos de las diversas cantidades de energía requeridas para cambiar las distancias de enlace metal-ligando desde sus valores iniciales hasta las que se necesitan en el estado de transición. En el caso de un proceso de intercambio electrónico, el estado de transición debe ser simétrico; es decir, las dos mitades del complejo activado deben ser idénticas. Puede demostrarse que un estado de transición simétrico correspondería a una energía de activación más alta y, por lo tanto, no formaría parte del camino de reacción preferido. En las siete reacciones más rápidas de la tabla 6-1 existe muy poca diferencia en las

Tabla 6-1 *Velocidades de algunas reacciones de intercambio electrónico con mecanismos de esfera externa*

Sustancias reaccionantes	*Constantes de velocidad ($1\ mol^{-1}\ seg^{-1}$)*
$[Fe(bipy)_3]^{2+}$, $[Fe(bipy)_3]^{3+}$	$>10^6$ a 25°
$[Mn(CN)_6]^{3-}$, $[Mn(CN)_6]^{4-}$	
$[Mo(CN)_8]^{3-}$, $[Mo(CN)_8]^{4-}$	
$[W(CN)_8]^{3-}$, $[W(CN)_8]^{4-}$	
$[IrCl_6]^{2-}$, $[IrCl_6]^{3-}$	
$[Os(bipy)_3]^{2+}$, $[Os(bipy)_3]^{3+}$	
$[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$	Segundo orden, ~ 10^5 a 25° C
$[MnO_4]^-$, $[MnO_4]^{2-}$	Segundo orden ~ 10^3 a 0° C
$[Coen_3]^{2+}$, $[Coen_3]^{3+}$	Segundo orden ~ 10^{-} a 25° C
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$	
$[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Co(C_2O_4)_3]^{4-}$	

longitudes de enlace de las dos especies reaccionantes y por consiguiente se requiere muy poca energía de tensión y de compresión de enlace para lograr el estado de transición simétrico. En el par MnO_4^-/MnO_4^{2-} la

diferencia es mayor y en las tres últimas reacciones existe una diferencia considerable.

En las reacciones de transferencia electrónica entre dos iones no similares en las que existe una disminución neta de la energía libre, las velocidades son en general mayores que en los procesos comparables de intercambio electrónico. En otras palabras, un factor que favorece la transferencia electrónica rápida es el hecho de que la reacción total sea favorable termodinámicamente. Esta generalización parece aplicable no sólo a los procesos de esfera externa que se estudian ahora, sino también al mecanismo de esfera interna que se analizará en breve.

Se ha encontrado que las constantes de velocidad de las reacciones de la tabla 6-1 dependen, en ciertos casos, de la identidad y concentración de los cationes presentes en la disolución. El efecto general es un incremento de la velocidad con el aumento en la concentración de los cationes, pero ciertos cationes son particularmente efectivos. El efecto general puede atribuirse a la formación de pares iónicos que luego hacen decrecer la contribución electrostática a la energía de activación. Ciertos efectos específicos encontrados, por ejemplo, en los sistemas $MnO_4^- - MnO_4^{2-}$ y $[Fe(CN)_6]^{4-} - [Fe(CN)_6]^{3-}$ se interpretan menos fácilmente. Se cree que el efecto del $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ sobre el anterior se debe al apareamiento de iones, fuertemente exaltado por la gran carga. No existe evidencia de que los cationes participen en la transferencia electrónica real, aunque esto puede ocurrir en algunos casos.

Procesos de esfera interna o de ligando puente. Se ha demostrado que los estados de transición de ligando puente se presentan en muchas reacciones, principalmente a través de experimentos elegantes ideados y realizados por H. Taube y su escuela. El demostró que se efectúa la reacción general siguiente:

$$[Co(NH_3)_5X]^{2+} + Cr^{2+}(aq) + 5H^+ = [Cr(H_2O)_5X]^{2+} + Co^{2+}(aq) + 5NH_4^+$$

$$(X = F^-, Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^{2-}, NCS^-, N_3^-, PO_4^{3-}, P_2O_7^{4-}, CH_3COO^-,$$

$$C_3H_7COO^-, \text{crotonato, succinato, oxalato, maleato}) \qquad (6\text{-}16)$$

El significado y éxito de estas experiencias radicó en los hechos siguientes. El complejo de Co^{III} no es lábil, siéndolo en cambio el ion aqua Cr^{II},

$$Cr^{II}(H_2O)_6^{2+} + Co^{III}(NH_3)_5Cl^{2+} = [(H_2O)_5Cr^{II}ClCo^{III}(NH_3)_5]^{4+}$$

$$\Big\downarrow\!\!\uparrow \text{ transferencia electrónica}$$

$$Cr(H_2O)_5Cl^{2+} + Co(NH_3)_5(H_2O)^{2+} = [(H_2O)_5Cr^{III}ClCo^{II}(NH_3)_5]^{4+} \qquad (6\text{-}17)$$

$$\Big\downarrow H^+, H_2O$$

$$Co(H_2O)_6^{2+} + 5NH_4^+$$

mientras que en los productos, el ion $[Cr(H_2O)_5X]^{2+}$ no es lábil, siéndolo el aqua ion de Co^{II}. Se encuentra que la transferencia de X desde $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ es cuantitativa. La explicación más razonable para estos hechos es un mecanismo como el que se muestra en (6-17).

Puesto que todas las especies de Cr^{III}, incluyendo al $Cr(H_2O)_6{}^{3+}$ y al $Cr(H_2O)_5Cl^{2+}$, son inertes a la sustitución, la producción cuantitativa de $Cr(H_2O)_5Cl^{2+}$ debe implicar que la transferencia electrónica $Cr^{II} \rightarrow Co^{III}$ y la de Cl^- desde el Co al Cr, son hechos mutuamente interdependientes, sin que sea posible una de las dos sin la otra. La postulación de un intermedio binuclear con puente de cloro parece ser el único camino químicamente aceptable para explicar este hecho. Como implica la ecuación 6-16 general anterior, muchos (aunque no todos) ligandos pueden actuar como puentes.

En las reacciones entre Cr^{2+} y CrX^{2+} y entre Cr^{2+} y $Co(NH_3)_5X^{2+}$ que son de esfera interna, las velocidades disminuyen cuando X varía en el orden $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$. Esto parece algo razonable si la capacidad para "conducir" el electrón transferido se asocia con la polarizabilidad del grupo puente, pareciendo que este orden puede incluso considerarse como diagnóstico del mecanismo. Sin embargo, se encuentra el orden opuesto en las reacciones $Fe^{2+}/Co(NH_3)_5X^{2+}$ y $Eu^{2+}/Co(NH_3)_5X^{2+}$; las reacciones $Eu^{2+}Cr(H_2O_5X^{2+}$ dan el orden mencionado en primer lugar, demostrándose así que el orden no es simplemente una función del agente reductor empleado. Por supuesto, el orden debe determinarse por las estabilidades relativas de los estados de transición con diferente X, habiéndose racionalizado sobre esta base la variación en el orden de reactividad.

Existen ahora algunos casos, por ejemplo los de $Co(NH_3)_5X^{2+}$ con $Co(CN)_5{}^{3-}$ donde $X = F^-, CN^-, NO_3^-$ y $NO_2{}^-$, y el del Cr^{2+} con $IrCl_6{}^{2-}$, en los que la transferencia de electrones se efectúa en los dos sentidos de esfera externa e interna.

6-13
Complejos no rígidos estereoquímicamente y fluxionales

Ninguna molécula es estrictamente rígida en el sentido de que todas las distancias interatómicas y ángulos de enlace permanezcan fijos con una serie precisa de valores. Por el contrario, todas las moléculas incluso en el cero absoluto realizan constantemente una serie de vibraciones, de modo que todos los átomos oscilan alrededor de sus posiciones intermedias con amplitudes de algunas décimas de angstrom. En este sentido, ninguna molécula es rígida, pero existen muchas moléculas que sufren reordenamientos deformacionales rápidos de mucha mayor amplitud en los que los átomos intercambian realmente sus posiciones. Esos reordenamientos se encuentran entre una enorme variedad de compuestos, incluyendo a moléculas inorgánicas como PF_5, carbonilos metálicos, compuestos organometálicos y moléculas orgánicas. Las moléculas que se comportan de este modo se denominan no rígidas estereoquímicamente. El reconocimiento de

la no rigidez estereoquímica y su estudio resulta posible solamente por espectroscopía de resonancia magnética nuclear (rmn). Consideremos uno de los ejemplos inorgánicos más antiguos, PF_5.

Se sabe que esta molécula tiene una estructura bipiramidal trigonal. Cabría esperar que el espectro rmn del flúor (^{19}F) mostrase un multiplete complejo de intensidad relativa 2 para los átomos de flúor axiales y otro de intensidad 3 para los ecuatoriales. Los multipletes resultarían del acoplamiento de los fluor de cada tipo con los de otro y del acoplamiento de los dos tipos con el átomo de fósforo que tiene un spin de 1/2. En la práctica sólo se aprecia un doblete agudo que indica que, hasta donde puede decir la técnica de rmn, los cinco átomos de fluor son equivalentes; la estructura doblete resulta de su acoplamiento al átomo de fósforo.

Este resultado se debe a que los átomos de fluor axiales y ecuatoriales cambian entre sí sus posiciones tan rápidamente (> 10,000 veces por segundo) que el espectrómetro de rmn no puede ser sensible a los dos entornos diferentes y registra los cinco a una frecuencia que es la media de las que habría con cada entorno por separado. El hecho de que no se pierda la escisión de la resonancia de fluor en un doblete por el átomo de fósforo, muestra que el intercambio de lugares ocurre sin ruptura de los enlaces P-F.

En la *figura 6-12* se muestra la explicación generalmente aceptada para el intercambio rápido de átomos de fluor axiales y ecuatoriales en el PF_3. Esta vía de reordenamiento tiene dos etapas principales. En primer lugar, existe un movimiento concertado de los dos átomos axiales de F y dos de los ecuatoriales de manera que los cuatro átomos vienen a situarse en un mismo plano y definen un cuadrado. Estos cuatro átomos son ahora equivalentes entre sí y la serie entera de los cinco define una pirámide cuadrada. En segundo lugar se forma nuevamente una disposición bipiramidal trigonal. Existen dos maneras igualmente probables de que esto ocurra. En una, los mismos átomos F que eran axiales inicialmente pueden volver a estas posiciones. Esto no causaría ningún cambio. No obstante, si el otro par de átomos F diagonalmente opuestos que eran primitivamente ecuatoriales se trasladan a posiciones axiales (mientras que los otros dos, que eran inicialmente axiales llegan a ser necesariamente ecuatoriales) se lleva a cabo un intercambio de posiciones que implica a todos los átomos F, menos a uno. El mismo proceso puede repetirse ahora de tal modo que

$$B_1,\ B_2,\ B_3,\ B_4,\ B_5 \text{ alrededor de } A \rightleftharpoons \ldots \rightleftharpoons \ldots$$

Figura 6-12 *Mecanismo simple en el que se intercambian ligandos axiales y ecuatoriales en una bipirámide trigonal, mediante formación intermedia de una pirámide cuadrada.*

el átomo F ecuatorial que no se intercambió la primera vez, llegue a hacerlo ahora. Si este proceso se repite indefinidamente, la totalidad de los átomos F pasarán constantemente atrás y adelante entre las posiciones axiales y ecuatoriales.

Debe observarse que las moléculas existentes inmediatamente antes y después de las etapas de reordenamiento (o después de cualquier número de etapas) son químicamente idénticas. Todas ellas difieren solamente en el intercambio de núcleos indistinguibles; el proceso no produce cambio químico neto y tiene $\Delta H^\circ = \Delta S^\circ = \Delta G^\circ = O$. Las moléculas de este tipo constituyen, con mucho, las más comunes e importantes no rígidas estereoquímicamente y se denominan *moléculas fluxionales.*

Un hecho importante que conviene señalar sobre el proceso que tiene lugar en el PF_5, es que aquél consiste en un reordenamiento de una de las formas más simétricas de la coordinación 5, la bipirámide trigonal (**bpt**), en la otra forma, la pirámide cuadrada (**pc**) para volver luego a una versión equivalente a la primera forma en la que algunos ligandos han cambiado de posición. A este tipo de proceso se le ha llamado reordenamiento politópico, puesto que las dos disposiciones diferentes de ligandos establecidas son politopos.

Para el número de coordinación 5 las disposiciones **bpt** y **pc** rara vez se diferencian demasiado en energía, de manera que sea cualquiera de ellas la disposición preferida en una sustancia determinada, la otra puede proporcionar una vía de baja energía para determinar la media de los entornos de ligandos. De este modo, por regla general, las especies 5-coordinadas son fluxionales incluso a bajas temperaturas.

Los reordenamientos politópicos son también generalmente fáciles en complejos con números de coordinación mayores de 6. Esto se debe a que mientras una estructura simétrica puede ser un poco más estable que cualquier otra, otras disposiciones son únicamente algunos kilojulios menos estables y con las energías térmicas ordinarias disponibles proporcionan intermedios accesibles al reordenamiento. Como ejemplo, consideremos un complejo 8-coordinado con estructura dodecaédrica. Los ocho ligandos no son todos equivalentes pero caen en dos series, la A y la B, como muestra la *figura 6-1*. Es fácil ver la forma en que el dodecaedro se convierte, mediante cambios relativamente ligeros de las distancias interatómicas, en un cubo o en un intermedio antiprismático cuadrado, a partir del que volvería a formarse un nuevo dodecaedro con las series A y B intercambiadas.

En general, los complejos octaédricos no son fluxionales. Es decir, aun cuando se trate de isómeros como los *cis* y *trans* del MX_4Y_2, que se interconvierten, lo hacen así por disociación de ligandos y recombinación en vez de por reordenamiento intramolecular. En algunos casos se ha demostrado que el reordenamiento intramolecular tiene lugar a través de un giro. Se trata en la mayoría de los casos de especies tris-quelato en las que se estudió el proceso de racemización. Esto se mencionó anteriormente (sección 6-11).

Obsérvese en la *figura 6-4* que si la parte superior del isómero A se rota con respecto a la mitad inferior en 120°, la molécula pasará a través

de una estructura intermedia prismática trigonal y luego se convertirá en el isómero Δ. Este tipo de proceso, que se muestra en la figura 6-10a no es fácil de manera general y es rápido sólo en los casos en que los ligandos quelato tienen una distancia relativamente corta entre sus átomos donadores (una "garra" pequeña). Puesto que la distancia que se va a abarcar es más corta en el intermedio prismático trigonal eclipsado que en la estructura octaédrica, dichos ligandos originan que las estabilidades de ambas sean muy próximas, de manera que el prisma llega a ser un estado de transición o intermedio térmicamente accesible.

El comportamiento fluxional se mencionará de nuevo más adelante en el estudio de los carbonilos metálicos (capítulo 28) y compuestos organometálicos (capítulo 29).

Cuestionario

A

1. Mencionar la disposición geométrica principal (o las disposiciones para todos los números de coordinación comprendidos entre 2 y 9.
2. ¿Qué significan cada una de las abreviaturas siguientes: **bpt, pc, fac** y **mer**?
3. ¿Qué se entiende por distorsión tetragonal, rómbica y trigonal de un octaedro?
4. ¿Qué significan los términos *quelato* y *polidentado*?
5. ¿Cuáles son las estructuras de los ligandos siguientes: acetilacetonato, etilendiamina, dietilentriamina y $AEDT^{4-}$?
6. Mostrar con dibujos los enantiomorfos de los complejos tipo $M(L\text{-}L)_2X_2$ y $M(L\text{-}L)_2X_2$.
7. Dar un ejemplo de cada uno de los tipos de isómeros siguientes: de ionización, de enlace, de coordinación y de polimerización.
8. Escribir los nombres de cada uno de los siguientes complejos: $[Co(NH_3)_4en]Cl_3$ $[CrenCl_4]^-$, $[Pt(acac)NH_3Cl]$, $[Ru(NH_3)_5N_2](NO_3)_2$, $KFeCl_4$, $K_3[Cl_3WCl_3WCl_3]$.
9. ¿Cuáles son las dos series principales de constantes de equilibrio (k_i y β_i) para expresar la formación de una serie de complejos, ML, ML_2, ML_3, etc.? ¿Cómo están relacionadas?
10. Excepto en casos excepcionales, ¿cómo varían las magnitudes de las constantes, K_i, con el incremento de i? ¿Cuál es la razón fundamental de esto sin tener en cuenta las cargas?
11. ¿Qué se entiende por *efecto quelato*? Dar un ejemplo.
12. ¿Para qué tamaño de anillo resulta más importante? ¿Cómo se explicaría?
13. Explicar la diferencia entre inercia cinética (o labilidad) y estabilidad termodinámica (o inestabilidad).
14. ¿Cuáles son los dos mecanismos límites para el intercambio de ligandos? Escribir las ecuaciones que demuestren cómo difieren estas leyes de velocidad.
15. Explicar el modo por el que la intervención del disolvente, la formación de un par iónico y la formación de la base conjugada pueden afectar a la ley de velocidad observada, de manera que ésta no corresponda a la naturaleza real (S_N1 o S_N2) de la etapa de control de la velocidad.
16. ¿Por qué la ley de velocidad no dice nada sobre el orden verdadero de una reacción de hidrólisis ácida realizada en disolución acuosa?
17. Cierto o falso: La alta velocidad de la hidrólisis básica del $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ puede atribuirse a la capacidad excepcional del OH^- para atacar nucleo-

fílicamente al ion cobalto. Si esto es falso, dar una explicación optativa de la alta velocidad.

18. ¿Por qué muchos complejos cuadrados tienen leyes de velocidad de dos términos para reacciones de sustitución de ligandos?
19. ¿Qué significa el término *efecto trans*? ¿Cuáles son los dos factores que contribuyen a la obtención de efectos *trans* elevados?
20. Analizar los dos mecanismos generales para las reacciones de transferencia electrónica.
21. Describir el tipo de reacción y el razonamiento empleado por Taube para demostrar que ciertas reacciones de transferencia electrónica deben ocurrir mediante la formación de un intermedio puente.
22. ¿Qué se entiende por molécula fluxional? ¿Cuál es la evidencia experimental que demuestra que PF_5 lo es?

B

1. Mostrar gráficamente de qué forma puede ocurrir el intercambio de un complejo axial-ecuatorial en otro piramidal cuadrado, AB_5, por formación de un intermedio **bpt**.
2. Dibujar todos los isómeros de un complejo octaédrico que tiene cuatro ligandos monodentados diferentes. Indicar los isómeros ópticos.
3. Muestra la forma en que la determinación experimental del número de isómeros del $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ te capacitaría para demostrar que la geometría de coordinación es octaédrica y no prismática trigonal.
4. ¿Cuál es la razón de que muchas especies como $AlCl_3$, $CuCl_3^-$, $Pt(NH_3)_2Cl^+$, no sean en realidad tales monómeros tricoordinados, sino dímeros?
5. Supongamos que se prepara $[Copn_2Cl_2]^+$ empleando pn racémico (pn = $CH_3CH(NH_2)CH_2NH_2$). Ignorando los efectos posibles de conformación de anillos ¿cuántos isómeros geométricos y ópticos pueden formarse?
6. ¿Cuántos isómeros de polimerización diferentes a los tres ya mencionados en el texto podrías escribir para la fórmula empírica $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$?
7. Dibujar todos los isómeros posibles del complejo dinuclear $L_2X_2M(\mu-X)_2ML_2X_2$, en el que L es un ligando que no puede actuar como puente. Si L = NH_3, X = Cl y M = Ru, escribir un nombre sistemático para cada isómero.
8. Calcular el valor numérico de la razón estadística K_4/K_3 para la serie de complejos octaédricos $ML_{,}\ldots ML_6$.
9. En los complejos PtX_4^{2-}, las velocidades de intercambio de ligandos y la estabilidad termodinámica aumentan en el orden X = Cl < Br < I < CN. Explicar por qué estas observaciones no resultan contradictorias.
10. Utilizando la secuencia del efecto *trans* dada en el texto, idear un procedimiento racional para sintetizar selectivamente cada uno de los tres isómeros del $[PtpyNH_3NO_2Cl]$.
11. Supóngase un complejo **bpt** en el que cada uno de los cinco ligandos fuese distinguible pero, por otra parte, cualquiera de ellos pudiera ocupar indistintamente posiciones axiales o ecuatoriales. ¿Cuántos ordenamientos existen? ¿Cuántas veces deberá repetirse el proceso tipo **bpt** → **pc** → **bpt**, para transformar cualquier isómero dado en cada uno de los otros?
12. El complejo purificado *trans*–$[Coen_2Cl_2]Cl$ se transforma mediante un exceso de KCN acuoso en *trans*–$[Coen_2OHCl]Cl$. Sin embargo, si se utiliza material impuro contaminado con Co(II) se obtiene una cantidad considerable de $[Co(CN)_5Cl]^{3-}$. Sugerir una explicación.

Capítulo 6
Guía de estudio

Lecturas complementarias

Basolo, F. y Johnson, R. C., *Coordination Chemistry,* Benjamín, 1964.
Basolo, F. y Person, R. G., *Mechanisms of Inorganic Reactions,* 2a. Ed., Wiley, 1967.
Benson, D., *Mechanisms of Inorganic Reactions in Solution,* McGraw-Hill, 1968.
Edwards, J. O., *Inorganic Reactions Mechanisms,* Benjamín, 1964.
Grinberg, A. A., *The Chemistry of Complex Compounds,* Pergamon Press, 1962.
Halpern, J., *J. Chem. Educ.,* 1968, *45,* 372.
Martell, A. E., ed., *Coordination Chemistry,* Vol. I, Van Nostrand-Reinhold, 1971.
Rossotti, F. J. C. y Rossotti, H., *The Determination of Stability Constants,* McGraw-Hill, 1961.
Sykes, A. G., *Kinestics of Inorganic Reactions,* Pergamon Press, 1966.
Taube, H., *Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution,* Academic Press, 1970.
Wells, A. F., *Structural Inorganic Chemistry,* 3a. Ed., Oxford University Press, 1962.

7

disolventes, soluciones, ácidos y bases

La mayoría de las reacciones químicas y muchas mediciones de propiedades se efectúan en un disolvente. Las propiedades del disolvente son muy importantes para el éxito o el fracaso del estudio. El agua ha sido y seguirá siendo el disolvente más importante para el químico inorgánico, pero se ha probado con otros disolventes y se ha demostrado que son útiles. Aquí se estudiarán algunos de ellos y los conceptos que influyen en la elección de un disolvente. El comportamiento de ácidos y bases está estrechamente relacionado con las propiedades de los disolventes. En este capítulo se presentan también algunos conceptos fundamentales relativos a los ácidos y bases.

7-1
Propiedades de un disolvente

Las principales propiedades que determinan la utilidad de un disolvente son:

1. El intervalo de temperatura en que se encuentra en estado líquido.

2. Su constante dieléctrica.

3. Sus propiedades donadoras y receptoras (ácido-base Lewis)

4. Su acidez o basicidad protónica.

5. La naturaleza y extensión de la auto-disociación.

Las dos primeras son de importancia muy obvia y no necesitan una consideración detallada. Las restantes merecen estudiarse en las secciones siguientes.

Intervalo líquido. Los disolventes que son líquidos a la temperatura ambiente y 1 atm. de presión son los más útiles, puesto que se manejan fácilmente, pero también es deseable que las mediciones se produzcan a

temperaturas muy superiores o inferiores al ambiente. Como muestra la tabla 7-1, la dimetilformamida, el carbonato propano-1,2-diol y el acetonitrilo son muy buenos a este respecto.

Constante dieléctrica. La capacidad de un líquido para disolver sólidos iónicos depende mucho, aunque no exclusivamente, de su constante dieléctrica, *a*. La fuerza de atracción, *F*, entre cationes y aniones en un medio de constante dieléctrica ε, es inversamente proporcional a ε.

Tabla 7-1 *Propiedades de algunos disolventes útiles*[a]

Nombre	*Abreviatura*	*Fórmula*	*Margen líq.*[a] °C	$\varepsilon/\varepsilon_0$
Agua	—	H_2O	0 a 100	82
Acetonitrilo	—	CH_3CN	−45 a 82	38
Dimetilformamida	DMF	$HC(O)N(CH_3)_2$	−61 a 153	38
Dimetilsulfóxido	DMSO	$(CH_3)_2SO$	18 a 189	47
Nitrometano	—	CH_3NO_2	−29 a 101	36
Sulfolano	—	SO_2 (anillo)	28 a 285	44
Carbonato de propano-1, 2-diol	—	O, C=O, O (anillo)	−49 a 242	64
Hexametilfosforamida	HMP	$OP[N(CH_3)_2]_3$		30
Glicoldimetileter	Glima	$CH_3OCH_2CH_2OCH_3$	−58 a 83	3.5
Tetrahidrofurano	THF	O (anillo)	−65 a 66	7.6
Diclorometano	—	CH_2Cl_2	−97 a 40	9
Amoniaco	—	NH_3	−78 a −33	23 (−50°)
Cianuro de hidrógeno	—	HCN	−14 a 26	107
Acido sulfúrico	—	H_2SO_4	−14 a 26	107
Fluoruro de hidrógeno	—	HF	−83 a 20	84 (0°)

[a] En lugar de dar aquí el valor absoluto de ε, se da la razón de ε a ε_0, siendo el último el valor para el vacío. En las secciones siguientes, el término "constante dieléctrica" se refiere a esta razón.

$$F = \frac{q^+q^-}{4\pi\varepsilon r^2}$$

Así, el agua ($\varepsilon = 82\ \varepsilon_0$ a 25° C, donde ε_0 se refiere al vacío) reduce la fuerza de atracción cerca del 1% de su valor en ausencia de un disolvente.

7-2
Propiedades donadoras y receptoras

La capacidad de un disolvente para mantener a determinado soluto en disolución depende mucho de su capacidad de solvatar las partículas disueltas, esto es, para interaccionar con ellas de modo cuasiquímico. En los solutos iónicos, pueden solvatarse cationes y aniones. Normalmente, los cationes son los más pequeños [por ej., $Ca(NO_3)_2$, $FeCl_3$] y la solvatación de los cationes resulta de primera importancia. La solvatación de cationes sencillos es fundamentalmente análoga al proceso de formación de complejos en el que los ligandos son moléculas de disolvente. La secuencia de la capacidad coordinadora de algunos disolventes comunes hacia cationes típicos es

$$DMSO > DMF \approx H_2O > \text{acetona} \approx (CH_3CHCH_2)O_2CO \approx CH_3CN$$
$$> (CH_2)_4SO_2 > CH_3NO_2 > C_6H_5NO_2 \gg CH_2Cl_2$$

Las propiedades receptoras normalmente se manifiestan de manera menos específica. Las terminaciones positivas de los dipolos de moléculas de disolvente se orientarán hacia los aniones.

Es importante señalar que en general la constante dieléctrica y la capacidad de solvatar iones son propiedades relacionadas que tienden a aumentar simultáneamente, pero sin que exista correlación cuantitativa. Mientras más polares sean las moléculas de un disolvente, tenderá a ser mayor su constante dieléctrica (aunque la magnitud del enlace de hidrógeno también tiene una función muy importante); al mismo tiempo, mientras más polar es una molécula, será más capaz de utilizar sus regiones positivas y negativas para solvatar aniones y cationes, respectivamente.

7-3
Disolventes protónicos

Estos disolventes contienen protones ionizables y son más o menos ácidos. Algunos ejemplos son H_2O, HCl, HF, H_2SO_4 y HCN. Incluso el amoniaco, al que normalmente se considera como base, es un disolvente protónico que puede suministrar H^+ a bases más fuertes. Una característica de los disolventes protónicos es que sufren autodisociación.

Autodisociación de los disolventes protónicos. En algunos de los ejemplos que se acaban de mencionar, las reacciones de autodisociación pueden escribirse del modo más simple en la forma siguiente:

$$2H_2O = H_3O^+ + OH^-$$
$$2HCl = H_2Cl^+ + Cl^-$$
$$2HF = H_2F^+ + F^-$$
$$2H_2SO_4 = H_3SO_4{}^+ + HSO_4{}^-$$
$$2NH_3 = NH_4{}^+ + NH_2{}^-$$

El significado de la autodisociación es que los solutos no solamente encuentran las moléculas de disolvente, sino a los cationes y aniones formados en el proceso de autodisociación. Las autodisociaciones de algunos disolventes ácidos se estudian con más detalle en la sección 7-11. En este lugar se dará un examen más completo del proceso en el agua y en el amoniaco. En las anteriores ecuaciones simples no se considera con detalle la solvatación posterior de los productos primarios de la autodisociación, punto que resulta de importancia.

Agua. Una ecuación más general para la autodisociación del agua es

$$(n + m + 1)H_2O = [H(H_2O)_n]^+ + [OH(H_2O)_m]^-$$

En el caso del ion hidrógeno, $[H(H_2O)_n]^+$, existe una fuerte asociación de H^+ con una molécula de agua para dar H_3O^+, un ion piramidal achatado, (7-I) isoelectrónico con el NH_3. Este ion se observa en muchos compuestos cristalinos. En el agua se solvata después. Otra especie observada en los cristales es la (7-II). Probablemente el ion $H_9O_4{}^+$

$[H_3O]^+$ (H—O—H, H; ~118°)

7-I

$[H_2O \cdots H \cdots OH_2]^+$

7-II

$[H_2O \cdots H—O(—H \cdots OH_2)(—H \cdots OH_2)]^+$

7-III

(7-III) es la mayor de estas especies bien definida. La extensión de la autodisociación es pequeña.

$$K_{25°C} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = (1.0 \times 10^{-14})/55.56$$

En la práctica se omite la concentración 55,56 *M* esencialmente constante de las moléculas de agua (porque *es* constante), y se utiliza la constante $K_{25°C} = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$

NH_3 líquido. Es muy similar al agua, excepto en que su autodisociación, que por lo normal se expresa como se muestra a continuación, aun es menor:

$$2NH_3 = NH_4^+ + NH_2^-$$

$$K_{-50^\circ} = [NH_4^+][NH_2^-] = 10^{-30}$$

7-4
Disolventes no protónicos

Existen tres clases muy grandes de estos disolventes:

1. *Líquidos no disociados, no polares o muy débilmente polares que no solvatan fuertemente.* Ejemplos son el CCl_4 y los hidrocarburos. Debido a su baja polaridad, pequeñas constantes dieléctricas y débil poder donador; estos disolventes no son muy fuertes, excepto para otras sustancias apolares. Cuando pueden utilizarse, su valor principal consiste es que tienen una injerencia mínima en la química de las reacciones llevadas a cabo en su seno.

2. *Disolventes no ionizados pero fuertemente solvatantes (generalmente polares).* Ejemplos de este tipo son CH_3CN, dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), tetrahidrofurano (THF) y SO_2. Estos disolventes tienen en común los hechos de que son no protónicos, de que no se conoce que se efectúen equilibrios de autodisociación, solvatan iones fuertemente y difieren en otros aspectos. Algunos poseen alto punto de ebullición (DMSO) y otros bajo (SO_2); algunos tienen constantes dieléctricas altas (DMSO, 45), mientras que otros son de polaridad baja (THF, 7,6). En su mayor parte solvatan mejor los cationes empleando átomos de oxígeno cargados negativamente pero el dióxido de azufre posee una capacidad receptora muy grande y solvata aniones y otras bases Lewis de modo efectivo. Por ejemplo, puede aislarse el compuesto molecular $(CH_3)_3N \rightarrow SO_2$.

3. *Disolventes autoionizantes altamente polares.* Algunos de ellos son compuestos interhalogenados:

$$2BrF_3 = BrF_2^+ + BrF_4^-$$

$$2IF_5 = IF_4^+ + IF_6^-$$

aunque no invariablemente:

$$2Cl_3PO = Cl_2PO^+ + Cl_4PO^-$$

Los disolventes de esta clase se manejan con mucha dificultad puesto que son altamente reactivos. Algunos reaccionan con la sílice, con metales

nobles tales como oro y platino y todos son muy sensibles a la humedad. La química que se lleva a cabo usualmente en disolventes de esta clase se describe mejor en términos de reacciones ácido-bases por lo que, en consecuencia se estudiará en la sección 7-8.

7-5
Sales fundidas

Representan un tipo extremo de disolventes autoionizantes no protónicos. En ellos, los iones predominan sobre las moléculas neutras que, en algunos casos, son de concentración mínima. Entre las sales fundidas "totalmente" iónicas están los haluros metálicos alcalinos y los nitratos del mismo tipo, mientras que otros como los haluros fundidos de zinc, estaño y mercurio contienen muchas moléculas e iones.

Con frecuencia se logran puntos de fusión bajos ya empleando mezclas o bien, utilizando haluros de iones alquilamonio. Así, una mezcla apropiada de $LiNO_3$, $NaNO_3$ y KNO_3 tiene un punto de fusión tan bajo como 160° C y el $(C_2H_5)_2H_2NCl$ tiene un punto de fusión de 215° C.

Las preparaciones de sales de metales en bajo estado de valencia que se dan a continuación son ejemplos de reacciones que se producen fundidas:

$$CdCl_2 + Cd \xrightarrow{AlCl_3 \text{ Liq.}} Cd_2^{2+}(AlCl_4^-)_2$$

$$Re_3Cl_9 \xrightarrow{(C_2H_5)_2H_2NCl \text{ Liq.}} [(C_2H_5)_2H_2N^+]_2[Re_2Cl_8^{2-}]$$

La preparación industrial de aluminio se lleva a cabo por electrólisis de una disolución de Al_2O_3 en Na_3AlF_6.

7-6
Disolventes para reacciones electroquímicas

Un buen disolvente para reacciones electroquímicas debe cumplir ciertas normas. En general, las reacciones electroquímicas implican sustancias iónicas, de manera que es conveniente una constante dieléctrica igual o superior a 10. En segundo lugar, el disolvente debe poseer un margen amplio de voltaje en el que no se oxide o reduzca, de modo que sus propias reacciones electródicas no tengan prioridad sobre aquellas que interesan.

El *agua* es un disolvente que se usa mucho en electroquímica. Debido a su alta constante dieléctrica y su capacidad solvatante, disuelve muchos electrolitos. Su conductancia intrínseca es satisfactoriamente baja. Como muestran los potenciales siguientes, su margen de estabilidad redox es muy amplia, aunque su reducción supone con frecuencia una limitación:

$$O_2 + 4H^+(10^{-7}M) + 4e = 2H_2O \qquad E^\circ = +0.82 \text{ V}$$

$$H^+(10^{-7}M) + e = \tfrac{1}{2}H_2 \qquad E^\circ = -0.41 \text{ V}$$

Acetonitrilo, CH_3CN. Se utiliza ampliamente para solutos tales como compuestos organometálicos o sales que contienen grandes iones alquilamonio, que son insuficientemente solubles en agua. Es estable en un margen amplio de voltajes.

Otros disolventes. La dimetilformamida, $HC(O)N(CH_3)_2$ es similar al CH_3CN pero se reduce más fácilmente. El diclorometano a veces se emplea para solutos orgánicos, así como el nitrometano. Las sales fundidas también son útiles.

7-7
Pureza de los disolventes

Aunque resulta obvio que un disolvente será puro si se obtienen resultados reproducibles que se pueden interpretar, no siempre es evidente que puedan efectuarse formas disimuladas de impurificación. El agua y el oxígeno son de importancia particular. El oxígeno es ligeramente soluble prácticamente en todos los disolventes y se forman soluciones saturadas mediante breve exposición al aire, por ejemplo, cuando aquellas se vierten. El oxígeno puede separarse parcialmente burbujeando nitrógeno a través del líquido pero únicamente puede eliminarse de un modo total por congelación repetida y bombeo por una línea de vacío. Ciertos disolventes orgánicos, especialmente los éteres, reaccionan con el oxígeno tras larga exposición al aire formando peróxidos. Pueden purificarse bien de estos últimos por destilación desde reductores (por ej., hidruros) o pasándolos a través de "tamices moleculares" (página 132).

El agua también se disuelve fácilmente en disolventes expuestos al aire o en recipientes de vidrio que no se han secado en el horno. Es importante conocer que incluso pequeñas cantidades de H_2O pueden ser importantes en un porcentaje de peso base. Por ejemplo, el acetonitrilo, que contiene solamente el 0.1% en peso de agua, es aproximadamente 0.04 molar en H_2O, de manera que las propiedades de soluciones 0.1 M les puede afectar mucho la "traza" de agua.

7-8
Definiciones de ácidos y bases

Los conceptos de acidez y basicidad se usan tanto en la química que los ácidos y las bases se han definido muchas veces y de diferentes modos. Una definición, probablemente la más antigua, es tan limitada como para que se refiera solamente al agua como disolvente. De acuerdo con ella, los ácidos y las bases son fuentes de H^+ y OH^-, respectivamente. Una defini-

ción un poco más amplia pero muy emparentada que se puede aplicar a todos los disolventes protónicos es la de Brønsted y Lowry.

Definición de Brønsted-Lowry. Un ácido es una sustancia que cede protones y una base es un receptor de protones. De este modo, cualquier sustancia que aumenta la concentración de protones hidratados (H_3O^+) por encima de la debida a la autodisociación del agua es un ácido, y cualquier sustancia que la disminuye es una base. Cualquier soluto que suministra iones hidróxido es una base, puesto que éstos se combinan con los protones reduciendo la concentración de H_3O^+. No obstante, otras sustancias como sulfuros, óxidos o aniones de ácidos débiles (ej., F^-, CN^-) también son bases.

Definición del sistema disolvente. Esta definición puede aplicarse en todos los casos en que el disolvente tiene una reacción de autoionización muy grande, sin importar el que intervengan o no los protones. Algunos ejemplos son

$$2H_2O = H_3O^+ + OH^-$$

$$2NH_3 = NH_4^+ + NH_2^-$$

$$2H_2SO_4 = H_3SO_4^+ + HSO_4^-$$

$$2OPCl_3 = OPCl_2^+ + OPCl_4^-$$

$$2BrF_3 = BrF_2^+ + BrF_4^-$$

Un soluto que aumenta la especie catiónica presente en el disolvente es un ácido; uno que aumenta la especie aniónica es una base. Así, en el caso del disolvente BrF_3, un compuesto tal como el BrF_2AsF_6, que se disuelve para dar iones BrF_2^+ y AsF_6^- es un ácido, mientras que el $KBrF_4$ es una base. Si se mezclan soluciones de un ácido y una base se produce una reacción de neutralización y se crea una sal y moléculas de disolvente:

$$\underbrace{BrF_2^+ + AsF_6^-}_{\text{ácido}} + \underbrace{K^+ + BrF_4^-}_{\text{base}} = \underbrace{K^+ + AsF_6^-}_{\text{sal}} + 2BrF_3$$

Incluso en el caso de disolventes protónicos, esta definición es más amplia y útil ya que explica por qué el carácter ácido o básico de una sustancia no es una propiedad que pueda definirse sólo en función del soluto. Por ejemplo, en el agua, CH_3COOH (ácido acético) es un ácido:

$$CH_3COOH + H_2O = H_3O^+ + CH_3COO^-$$

En el sistema disolvente ácido sulfúrico, el CH_3COOH es una base:

$$H_2SO_4 + CH_3COOH = CH_3CO_2H_2^+ + HSO_4^-$$

Como otro ejemplo, la urea, $H_2NC(O)NH_2$, que es esencialmente neutra en el agua, es un ácido en amoniaco líquido:

$$NH_3 + H_2NC(O)NH_2 = NH_4^+ + H_2NC(O)NH^-$$

Definición de Lux y Flood. Consideremos la siguiente secuencia de reacciones

$$\left.\begin{array}{l} CaO + H_2O = Ca(OH)_2 \\ CO_2 + H_2O = H_2CO_3 \end{array}\right\} \longrightarrow CaCO_3 + 2H_2O$$

$$CaO + CO_2 \longrightarrow CaCO_3$$

Si se deja en primer lugar que el CaO y CO_2 reaccionen con el agua, los productos de hidratación se reconocen fácilmente como una base y un ácido, respectivamente. Por lo tanto, su reacción para formar la sal $CaCO_3$ y el disolvente resulta una reacción de neutralización muy convencional. Sin embargo, la reacción puede verificarse directamente como en la segunda ecuación, sin la intervención del disolvente. Es natural que esta reacción se siga considerando como de ácido-base. Algunos otros ejemplos de reacciones directas entre óxidos con carácter básico y ácido son

$$CaO + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3$$

$$3Na_2O + P_2O_5 \longrightarrow 2Na_3PO_4$$

Lux y Flood propusieron el principio general implicado en estos procesos, que un ácido debe definirse como un *receptor de iones óxido* y una base como un *donador de iones óxido*. Así, en las reacciones anteriores, los ácidos CaO y Na_2O proporcionan iones óxido a ácidos CO_2, SiO_2 y P_2O_5, de modo que pueden formarse los aniones CO_3^{2-}, SiO_3^{2-} y PO_4^{3-}

El concepto de Lux-Flood es muy útil en relación con sistemas anhidros de alta temperatura como los que se encuentran en cerámica y metalurgia. Dicho concepto guarda una relación directa con la química en solución acuosa de ácidos y bases, puesto que las bases son óxidos que reaccionan con el agua para producir bases, por ejemplo,

$$Na_2O + H_2O \longrightarrow 2Na^+ + 2OH^-$$

y los ácidos son los anhídridos de los ácidos en solución acuosa, por ejemplo,

$$P_2O_5 + 3H_2O \longrightarrow 2H_3PO_4$$

Definición de Lewis. Una de las definiciones más generales —y útiles— de todas fue propuesta por G. N. Lewis, que definió un ácido como un receptor de pares electrónicos y una base como un donador de pares electrónicos. Esta definición incluye la de Brønsted-Lowry como un caso especial, puesto que el protón puede considerarse como un receptor de pares electrónicos y la base, sea OH^-, NH_2^-, HSO_4^-, etc, como un donador de pares electrónicos; por ejemplo,

$$H^+ + :OH^- = H:OH$$

La definición de Lewis abarca un gran número de sistemas en los que, sin embargo, no intervienen en absoluto los protones. Por ejemplo, la reacción entre amoniaco y BF_3 es una reacción ácido base:

$$\underset{\text{base Lewis}}{H_3N:} + \underset{\text{ácido Lewis}}{BF_3} \longrightarrow H_3N{:}BF_3$$

En el sentido de Lewis, todos los ligandos usuales pueden considerarse como bases y todos los iones metálicos, como ácidos. El grado de afinidad de un ion metálico por los ligandos se le puede llamar su acidez Lewis; y la tendencia de un ligando para llegar a estar enlazado a un ion metálico puede considerarse como una medida de su basicidad Lewis.

Las fuerzas de los ácidos y bases en el sentido Lewis no son propiedades invariables, inherentes a las especies correspondientes, sino que varían un poco con la naturaleza de la otra sustancia. Es decir, el orden de fuerza básica de una serie de bases Lewis puede cambiar cuando varía el tipo de ácido con el que dichas bases se estaban combinando. Este punto se estudiará en la próxima sección.

Obsérvese que, para un determinado átomo donador o receptor, la basicidad o la acidez pueden estar muy influenciadas por la naturaleza de los sustituyentes. La influencia sustituyente puede ser originalmente de tipo electrónico, o bien, de tipo estérico.

Efectos electrónicos. La electronegatividad de los sustituyentes produce un efecto evidente. Así, las fuerzas básica y ácida se ven afectadas en sentido opuesto, como muestran los ejemplos siguientes.

Bases: $(CH_3)_3N > H_3N > F_3N$

Acidos: $(CH_3)_3B < H_3B < F_3B$

Mientras más capacidad para atraer electrones (electronegativo) tenga el sustituyente más se refuerza la acidez Lewis y disminuye la basicidad Lewis.

No obstante, también pueden ser importantes algunos efectos electrónicos más sutiles. Por consideraciones simples de electronegatividad, puede predecirse el orden de fuerzas ácidas siguientes: $BF_3 > BCl_3 > BBr_3$. Experimentalmente, se encuentra exactamente lo contrario. Esto puede entenderse cuando se toma en cuenta la existencia de interacciones π en las moléculas planas; y cuando se observa que una vez que el ácido Lewis se ha combinado con una base, el grupo BX_3 se convierte en piramidal y el átomo de boro deja de interaccionar con los electrones π de los átomos X. Cálculos sencillos indican que las interacciones π B-X disminuirán en intensidad en el orden $F \gg Cl \gg Br$. Por lo tanto, el BF_3 es un ácido más débil que el BCl_3 ya que la molécula plana BF_3 se estabiliza en extensión mayor que la BCl_3 por el enlace π B-X. Sorprendentemente, los ésteres borato $B(OR)_3$, también son ácidos Lewis por la misma razón.

Efectos estéricos. Pueden ser de diversas clases. En el caso de las tres bases siguientes (7-IV a 7-VI) la fuerza básica hacia el protón aumenta un poco desde IV a V y es casi la misma para V y VI como cabe esperar a

7-IV 7-V 7-VI

partir del efecto inductivo ordinario de un grupo metilo. Sin embargo, el orden de basicidad con respecto al $B(CH_3)_3$ es

$$7\text{-IV} \approx 7\text{-VI} \gg 7\text{-V}$$

Esta secuencia procede del impedimento estérico entre el grupo metilo orto de la base y los grupos metilo del $B(CH_3)_3$. Por la misma razón, la quinuclidina, (7-VII), es una base bastante más fuerte hacia el $B(CH_3)_3$ que la trietilamina (7-VIII):

7-VII 7-VIII

Una especie diferente de efecto estérico se produce cuando aumenta el volumen total de los átomos unidos al átomo de boro en una base BR_3. Puesto que, como se estableció previamente, la molécula BR_3 plana se transforma en piramidal cuando interacciona con el ácido, los grupos R deben comprimirse en un espacio mucho menor. Cuando los grupos R aumentan de tamaño, este efecto se opone fuertemente a la formación de un compuesto $A{:}BR_3$, decreciendo así la basicidad de forma efectiva.

7-9
Acidos y bases "duros" y "blandos"

Se sabe desde bace mucho tiempo que los iones metálicos pueden dividirse en dos grupos de acuerdo con su preferencia por diversos ligandos. Consideremos los ligandos formados por los elementos de los grupos V, VI y VII. Para el grupo V podemos tomar una serie homóloga tal como R_3N, R_3P, R_3As y R_3Sb; y para el grupo VII podemos elegir los mismos aniones, F^-, Cl^-, Br^- e I^-. En el caso de metales de tipo (a), los complejos son los más estables con los ligandos más ligeros y menos estables cuando se desciende en cada grupo. En caso de elementos de tipo

(b), la tendencia es exactamente la opuesta. Esto puede resumirse del modo siguiente:

Complejos de metales de tipo (a)	*Ligandos*			*Complejos de metales de tipo (b)*
Más fuerte ↑	R_3N	R_2O	F^-	Más débil ↓
	R_3P	R_2S	Cl^-	
	R_3As	R_2Se	Br^-	
Más débil	R_3Sb	R_2Te	I^-	Más fuerte

Los iones metálicos de tipo (a) incluyen principalmente:

1. Iones de metales alcalinos
2. Iones alcalinotérreos.
3. Iones más ligeros y más altamente cargados, por ejemplo,

$$Ti^{4+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Al^{3+}$$

Los iones metálicos de tipo (b) incluyen principalmente:

1. Iones de metales de transición más pesados, tales como

$$Hg_2{}^{2+}, Hg^{2+}, Pt^{2+}, Pt^{4+}, Ag^+, Cu^+$$

2. Iones de metales en bajo estado de valencia tales como los metales de valencia formalmente cero en los carbonilos metálicos.

Este orden empírico ha demostrado ser muy útil en la clasificación y, en cierto modo, en la predicción de las estabilidades relativas de los complejos. Más tarde, Pearson observó que era posible generalizar la correlación para incluir un margen más amplio de interacciones ácido-base. Notó que los iones metálicos de tipo (a) (ácidos) eran pequeños, compactos y no muy polarizables y que preferían ligandos (bases) que también eran pequeños y poco polarizables. A estos ácidos y bases los denominó "duros". Por el contrario, el tipo de iones metálicos (b) y los ligandos con que tenían mayor afinidad tendían a ser más grandes y más polarizables; describió a estos ácidos y bases como "blandos". La relación empírica pudo expresarse entonces cualitativamente por la afirmación de que *los ácidos duros prefieren bases duras y los ácidos blandos prefieren bases blandas.* Aunque el punto de partida de la terminología "duro y blando" fue el concepto de polarizabilidad, indudablemente intervienen otros factores en el problema. No existe unanimidad entre los químicos sobre la naturaleza detallada de la "dureza" y "blandura", pero evidentemente la fuerza de atracción de Coulomb será importante en las interacciones duro-duro, mientras que la covalencia será bastante significativa en las interacciones blando-blando. La intervención de ambas fuerzas, electrostáticas y covalentes, en las interacciones ácido-base se considerará en la sección siguiente.

7-10
Componentes covalentes e iónicos de las interacciones ácido-base de Lewis

Para intentar explicar de forma cuantitativa las entalpias ΔH_{AB} de combinación de un ácido Lewis, A, con una base Lewis, B, se ha propuesto el tipo de ecuación siguiente.

$$-\Delta H_{AB} = E_A E_B + C_A C_B$$

La forma de esta ecuación se basa en el concepto de que para cada interacción ácido-base existirán ambos componentes, electrostático y covalente. Entonces, se *postula* que la tendencia individual de un ácido o base a contribuir a la interacción electrostática o covalente con *cualquier* otra base o ácido es una característica fija que se mide por E_A o E_B para la parte electrostática y C_A y C_B para la covalente. De este modo, la contribución electrostática a la variación total de entalpia está determinada por $E_A E_B$ y la covalente, por $C_A C_B$. Esta es una idea tosca y un poco arbitraria puesto que no existe una serie matemáticamente única de valores E y C, no importa cuántos valores de ΔH_{AB} sean conocidos. Es necesario asignar arbitrariamente cada uno de los parámetros E_A, E_B, C_A *y* C_B antes de que pueda desarrollarse una serie única empleando solamente procedimientos de fijación de datos.

Este esquema, que ha sido defendido por R. S. Drago y sus discípulos, tiene cierta ventaja sobre el concepto ABDB simplemente porque: a), tiene más parámetros; y b), por lo menos intenta ser cuantitativo. Sin embargo, el modelo ABDB puede extenderse también añadiendo los conceptos de fuerza y debilidad a los de duro y blando. En otras palabras, cada ácido y cada base pueden clasificarse por su posición en una escala duro-blando *y* por su fuerza. Por tanto, podríamos describir una base determinada como "moderadamente débil y bastante blanda", "muy dura pero débil", y así sucesivamente.

Ha habido quienes se han extrañado, a menudo sin externarlo y ocasionalmente en alta voz, de que estos diversos intentos de precisar y explicar cuantitativamente la naturaleza de la acidez y basicidad llegarán a ser esfuerzos demasiado quijotescos para ser valiosos. No es imposible que el venerable deporte de luchar contra molinos de viento esté siendo practicado ahora por los defensores más celosos de las diversas "religiones" de ácidos y bases, pero sólo el tiempo lo dirá con seguridad.

7-11
Algunos ácidos comunes en disolución acuosa.

Acido sulfúrico, H_2SO_4. Este ácido es muy importante en la industria y se fabrica en mayor cantidad que cualquier otro ácido. Su elaboración requiere que primero se queme el azufre hasta formar SO_2. Después la oxidación del SO_2 a SO_3 debe ser catalizada de manera homogénea mediante óxidos

de nitrógeno (proceso de las cámaras de plomo) o heterogénea por platino (proceso de contacto). El ácido sulfúrico que se vende comúnmente es una mezcla al 98% con agua (18 molar). La sustancia pura se obtiene como un líquido incoloro por adición del SO_3 suficiente para reaccionar con el H_2O restante. El sólido y el líquido constan de tetraedros SO_4 unidos por enlaces de hidrógeno.

La adición de más SO_3 a H_2SO_4 100% da como resultado el *ácido sulfúrico fumante u oleum,* que contiene ácidos polisulfúricos tales como ácido pirosulfúrico, $H_2S_2O_7$, y con más SO_3, $H_2S_3O_{10}$ y $H_2S_4O_{13}$.

El ácido sulfúrico no es un agente oxidante muy fuerte, pero es un poderoso agente deshidratante para carbohidratos y otras sustancias orgánicas, y con frecuencia puede degradar a los primeros hasta carbón elemental:

$$C_nH_{2n}O_n \xrightarrow{H_2SO_4} nC + H_2SO_4 \cdot nH_2O$$

Los equilibrios en H_2SO_4 puro son complejos. Además de la autoionización

$$2H_2SO_4 = H_3SO_4^+ + HSO_4^- \qquad K_{10°} = 1.7 \times 10^{-4} \text{ mol}^2 \text{ kg}^2$$

existen equilibrios de hidratación/deshidratación, tales como:

$$2H_2SO_4 = H_3O^+ + HS_2O_7^-$$
$$2H_2SO_4 = H_2O + H_2S_2O_7$$
$$H_2SO_4 + H_2S_2O_7 = H_3SO_4^+ + HS_2O_7^-$$
etc.

Acido nítrico, HNO_3. El ácido concentrado normalmente disponible es de un 70%, en peso de HNO_3 en agua. Cuando está puro es incoloro pero a menudo es amarillo como resultado de la descomposición fotoquímica que produce NO_2:

$$2HNO_3 \xrightarrow{h\nu} 2NO_2 + H_2O + \tfrac{1}{2}O_2$$

El ácido nítrico "fumante" rojo es esencialmente HNO_3 del 100% que contiene NO_2 adicional.

El ácido puro es un líquido incoloro o un sólido que debe almacenarse a temperatura inferior a 0° C para evitar la descomposición térmica según la misma ecuación anterior para la descomposición fotoquímica. En el líquido puro se produce el equilibrio siguiente:

$$2HNO_3 = H_2NO_3^+ + NO_3^-$$
$$H_2NO_3^+ = NO_2^+ + H_2O$$

Mientras que el ácido nítrico en solución acuosa a concentraciones inferiores a 2*M* no es muy oxidante, el ácido concentrado es un agente oxidante muy fuerte. En consecuencia, atacará a casi todos los metales excepto al Au, Pt, Rh e Ir y algunos otros que se pasivan rápidamente (se recubren de una película de óxido resistente) tales como Al, Fe y Cu.

Agua regia. El agua regia (3 volúmenes de HCl por 1 volumen de HNO_3 aproximadamente) contiene Cl_2 libre y ClNO y ataca incluso al Au y Pt, debido a la capacidad del Cl^- para estabilizar los cationes metálicos en forma de complejos $AuCl_4^-$ y $PtCl_6^{2-}$.

Acido perclórico, $HClO_4$. Este ácido normalmente se encuentra en concentraciones del 70 al 72% en peso. La sustancia pura, que puede obtenerse por destilación al vacío en presencia de $Mg(ClO_4)_2$ como agente deshidratante, es estable a 25° C sólo durante algunos días, descomponiéndose para dar Cl_2O_7. Tanto el ácido puro como el concentrado en solución acuosa, reaccionan explosivamente con la materia orgánica. El ion perclorato es un ligando muy débil, por lo que el ácido perclórico y los percloratos alcalinos se utilizan en la preparación de disoluciones en las que la complejación de cationes debe ser mínima.

Acidos haluros de hidrógeno, HCl, HBr y HI. Estos tres ácidos son similares pero se diferencian bastante del ácido fluorhídrico, que se describirá después. Los compuestos puros son gases de olor picante a 25° C pero son muy solubles en agua produciendo disoluciones muy ácidas. Las disoluciones uno molar están virtualmente 100% disociadas. En el caso de las soluciones acuosas de HBr y especialmente de HI, su reactividad como ácidos simples se complica por el carácter reductor de los iones Br^- e I^-.

El HCl es el único (p.e., −85° C) que ha sido muy estudiado como líquido puro. Su autoionización es pequeña

$$3HCl = H_2Cl^+ + HCl_2^-$$

pero muchos compuestos orgánicos y algunos inorgánicos se disuelven resultando soluciones conductoras. Se han aislado algunos compuestos que contienen iones $[Cl\text{-}H\text{-}Cl]^-$ y $[Br\text{-}H\text{-}Br]^-$.

Acido fluorhídrico, HF. En solución acuosa, el HF es un ácido débil,

$$HF + H_2O = H_3O^+ + F^- \qquad K_{25°C} = 7.2 \times 10^{-5}$$

Esto se debe principalmente a la gran fuerza del enlace H-F. La solución acuosa ataca fácilmente al vidrio y el sílice ya que puede formarse el ion estable SiF_6^{2-};

$$6HF(aq) + SiO_2 = 2H_3O^+ + SiF_6^{2-}$$

y se emplea comercialmente para grabar vidrio.

En contraste con la solución acuosa, el HF líquido (p.e., 19.5° C) es uno de los ácidos conocidos más fuertes. Los equilibrios principales de autoionización son

$$2HF = H_2F^+ + F^-$$
$$F^- + nHF = HF_2^- + H_2F_3^- + H_3F_4^-, \text{etc.}$$

Existen algunas sustancias que actúan como ácidos respecto al HF líquido, esto es, como receptores de ion fluoruro, que en consecuencia pueden aumentar la concentración de H_2F^+. Un ejemplo es el SbF_5:

$$2HF + SbF_5 = H_2F^+ + SbF_6^-$$

El HF líquido tiene una constante dieléctrica (84 a 0° C) comparable a la del agua y es un disolvente excelente de un amplio conjunto de compuestos orgánicos e inorgánicos.

7-12
Algunas reglas relativas a las fuerzas de oxoácidos

Los ácidos que constan de un átomo central rodeado por átomos de oxígeno y grupos OH^-, $XO_n(OH)_m$, son muy comunes, incluyendo al H_2SO_4, H_3PO_4, HNO_3, etc. Para estos ácidos existen dos generalizaciones importantes:

1. La razón de las constantes de disociación sucesivas, K_n/K_{n-1} es 10^{-4} a 10^{-5} (que es equivalente a $pK_{n-1} - pK_n = 4{,}5 \pm 0{,}5$, donde $pK = -\log K$).

2. La magnitud de K_1 depende de *n*, número de átomos de oxígeno adicionales además de los presentes en grupos OH. Mientras más átomos haya de este tipo, será mayor la fuerza ácida, de acuerdo con:

n	*K*	*Fuerza ácida*
3	Muy grande	Muy fuerte
2	$\sim 10^2$	Fuerte
1	10^{-2}–10^{-3}	Medio
0	$10^{-7.5}$–$10^{-9.5}$	Débil

La base para estas reglas y su validez general radica en la deslocalización de la carga de los aniones. Para una disociación inicial determinada,

$$XO_n(OH)_m = XO_{n+1}(OH)_{m-1}^- + H^+$$

de modo que mientras mayor sea el número de átomos de oxígeno, $n + 1$, se extenderá más la carga negativa y, por tanto, será más estable el anión. En los casos en que hay muchos átomos O y solamente un protón simple, por ejemplo, $HClO_4$, la deslocalización es muy efectiva y la disociación resulta muy favorable. Cuando $n = O$ no existe deslocalización en la práctica, como el $Te(OH)_5O^-$, y la disociación no es favorable.

La disminución gradual de los valores de K_1, K_2, K_3, etc., se produce porque la carga negativa se incrementa después de cada disociación, lo que disminuye la tendencia a separarse del próximo protón.

Las excepciones aparentes a la regla (2) parecen no poseer estructuras simples de tipo $XO_n(OH)_m$. Por ejemplo, el ácido fosforoso, H_3PO_3, tendría $K_1 \approx 10^{-8}$ si la estructura fuese $P(OH)_3$. De hecho, el valor de k_1 es aproximadamente igual a 10^{-2}, lo que significa que tiene $n = 1$. En la práctica, el compuesto pertenece a ese grupo ya que su estructura es $HPO(OH)_2$, con un átomo de hidrógeno unido directamente al fósforo. Análogamente, el ácido hipofosforoso, H_3PO_2 tiene $K_1 \approx 10^{-2}$ y su estructura real es $H_2PO(OH)$.

El ácido carbónico también se desvía de lo esperado, pero la razón es diferente. Para el $CO(OH)_2$ cabría esperar $K_1 \approx 10^{-2}$, mientras que el valor medido es 10^{-6}. Esto se debe a que una buena parte del soluto en una solución de "ácido carbónico" está presente como CO_2 débilmente hidratado y no como $CO(OH)_2$. Cuando se realiza una corrección para este caso, se encuentra que la constante de disociación verdadera del $CO(OH)_2$ es igual a $10^{-3,6}$ que es muy próxima al margen esperado.

7-13
Superácidos

Existen bastantes líquidos que son mucho más ácidos, tanto como $10^6 - 10^{10}$ veces, que las soluciones acuosas concentradas de los llamados ácidos muy fuertes tales como el nítrico y el sulfúrico. A dichas sustancias se les conoce con el nombre de superácidos y se ha encontrado en los últimos años que una gran parte de la nueva química tiene lugar en estos medios. Los sistemas superácidos son necesariamente no acuosos, puesto que la acidez de cualquier sistema acuoso está limitada por el hecho de que el ácido más fuerte que puede existir en presencia del agua es el H_3O^+. Cualquier ácido más fuerte transfiere simplemente sus protones al H_2O para formar H_3O^+.

Para medir la superacidez es necesario definir una escala que vaya más allá de la escala normal de pH y que se defina en términos de una medida experimental. La usual es la función de acidez de Hammett. H_0, que se define así:

$$H_0 = pK_{BH^+} - \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

B es un indicador básico y BH^+ es su forma protonada. pK_{BH^+} es $-\log K$ para la disociación de BH^+. La razón $[BH^+]/[B]$ puede medirse espectrofotométricamente. Empleando bases con basicidades muy bajas (valores de pK muy negativos) la escala H_0 se puede aplicar también a valores muy negativos apropiados para los superácidos. La escala H_0 llega a ser idéntica a la de pH en solución acuosa diluida. De un modo aproximado, los valores de H_0 serían los de pH extendidos por debajo de pH = 0.

Los primeros sistemas superácidos estudiados cuantitativamente fueron disoluciones muy concentradas de H_2SO_4. El H_2SO_4 puro tiene H_0 = – 12; por tanto, es unas 10^{12} veces más ácido que el H_2SO_4 en solución acuosa 1 *M*. Cuando se añade SO_3 para producir *oleum*, H_0 puede alcanzar un valor próximo a –15.

El ácido fluorhídrico tiene $-H_0$ próximo a 11, y además, este valor aumenta por adición de receptores de ion fluoruro tales como SbF_5, aunque no se han publicado valores numéricos.

Medios superácidos que han encontrado una aplicación amplia se obtienen por adición de AsF_5 o SbF_5 a ácido fluorosulfónico, HSO_3F. El ácido fluorosulfónico puro tiene H_0 = –15 y es útil debido a su amplio intervalo líquido, desde –89° C a + 164° C, a su facilidad de purificación y al hecho de que no ataca al vidrio con tal que esté libre de HF. La autoionización del HSO_3F es

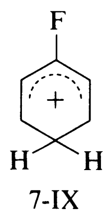
$$2HSO_3F = H_2SO_3F^+ + SO_3F^-$$

y cualquier aditivo que aumente la concentración de $H_2SO_3F^+$ incrementa la acidez. La adición aproximada de 10 moles % de SbF_5 al HSO_3F aumenta $-H_0$ a un valor próximo a 19. El valor más alto de $-H_0$ observado hasta ahora es 19,4 para el HSO_3F que contiene un 7% de SbF_5. A la mezcla molar 1:1 de HSO_3F y SbF_5 se la conoce comúnmente como "ácido mágico" aunque la adición de SbF_5 más allá del 10% aumenta poco la acidez.

La capacidad del SbF_5 para incrementar la acidez del HSO_3F se debe principalmente al equilibrio

$$2HSO_3F + SbF_5 = H_2SO_3F^+ + SbF_5(SO_3F)^-$$

Los medios superácidos se han utilizado de muchas maneras. El más obvio es para protonar moléculas que no se consideran normalmente como bases, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos. Así, el fluorobenceno en HF/SbF_5 o HSO_3F/SbF_5 produce el ion (7-IX)



7-IX

En medios superácidos se pueden preparar y aislar muchas otras especies catiónicas que se destruirían inmediatamente, incluso por bases débiles. Aquí se incluyen los iones carbonio (ecuación 7-1) y los cationes halógeno (ecuación 7-2) así como algunos cationes polinucleares notables de azufre, selenio, y teluro, tales como $S_4{}^{2+}$, $S_8{}^{2+}$, $Se_4{}^{2+}$ y $Te_4{}^{2+}$.

$$(CH_3)_3COH \xrightarrow{\text{Superácido}} (CH_3)_3C^+ + H_3O^+ \qquad (7\text{-}1)$$

$$I_2 \xrightarrow{\text{Superácido}} I_2{}^+ \quad \text{y/o} \quad I_3{}^+ \qquad (7\text{-}2)$$

Cuestionario

A

1. Nombrar algunas propiedades que determinen la utilidad de un disolvente.
2. ¿Cuál es el efecto principal de la constante dieléctrica?
3. ¿Cuál es la relación entre la capacidad donadora y/o receptora de un disolvente y su capacidad para funcionar como tal disolvente?
4. Nombrar cuatro disolventes protónicos además del agua.
5. Analizar la autodisociación del agua y las formas del protón hidratado.
6. ¿Cuáles son las especies características de los ácidos en el NH_3 líquido? ¿Y las bases?
7. Describir las tres clases de disolventes no protónicos, mencionando ejemplos de cada una.
8. Nombrar un proceso industrial importante en que se emplee una sal fundida como disolvente.
9. ¿Cuáles son las dos propiedades en general importantes de un disolvente para reacciones electroquímicas?
10. Nombrar dos impurezas comunes de los disolventes e indicar cómo pueden separarse.
11. Establecer la definición de Brønsted-Lowry de ácidos y bases.
12. Estudiar la definición del sistema disolvente y mostrar de qué manera incluye a la definición de Brønsted-Lowry como caso especial.
13. ¿Por qué el ácido acético no actúa como ácido en H_2SO_4?
14. ¿A qué serie de sistemas se aplica el concepto de Lux-Flood? Dar una ecuación representativa.
15. Establecer la definición de Lewis de ácidos y bases y escribir tres ecuaciones que la ilustren, incluyendo una que implique un ácido protónico.
16. ¿Por qué el F_3N es una base mucho más débil que el N_3N?
17. ¿Por qué el BBr_3 es un ácido mucho más fuerte que el BF_3?
18. Describir el origen del concepto de ácidos y bases duros y blandos.
19. Escribir el tipo de ecuación empleado para explicar el efecto combinado de las fuerzas electrostáticas y covalentes en las interacciones ácido-base.
20. ¿Cuáles son las propiedades principales de cada uno de los ácidos comunes siguientes? H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$, HF.
21. Clasificar los ácidos siguientes según sus fuerzas: $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$; H_2SeO_3, H_3AsO_4, $HMnO_4$, H_2SeO_4. Explicar el razonamiento empleado.
22. ¿Cuál es la definición de la función de acidez de Hammett, H_0?

23. ¿Por qué H_0 se hace cada vez más negativo cuando se adiciona SbF_5 a HSO_3F?

B

1. Considerar al ácido acético como un disolvente. Su constante dieléctrica es ~10. ¿Cuál será su modo de autoionización probable? Nombrar algunas sustancias que serían ácidos y otras que serían bases en ácido acético. ¿Será un disolvente mejor o más débil que el H_2O para los compuestos iónicos?
2. Establecer si cada uno de los compuestos siguientes actuaría como un ácido o una base en HF líquido: BF_3, SbF_5, H_2O, CH_3CO_2H, C_6H_6. Escribir una ecuación, o ecuaciones, para cada caso que demuestre la base de la respuesta.
3. El dimetilsulfóxido es un disolvente muy bueno para materiales polares e iónicos. ¿Por qué?
4. ¿Por qué los superácidos son los únicos buenos disolventes para especies tales como I_2^+, Se_4^{2+}, S_8^{2+}, etc.? ¿Cómo reaccionarían éstas con disolventes menos ácidos tales como H_2O o HNO_3?
5. ¿Por qué razón las fosfinas, R_3P y los óxidos de fosfina, R_3PO difieren mucho en sus propiedades básicas?
6. ¿Qué miembro de cada pareja cabría esperar que fuese el más estable? : 1) $PtCl_4^{2-}$ o PtF_4^{2-}. 2) $Fe(H_2O)_6^{3+}$ o $Fe(PH_3)_6^{3+}$. 3) F_3B:THF o Cl_3B:THF. 4) $(CH_3)_3B:PCl_3$ o $(CH_3)_3B:P(CH_3)_3$. 5) $(CH_3)_3Al$:piridina o $(CH_3)_3Ga$:piridina. 6) $Cl_3B:NCCH_3$ o $(CH_3)_3B:NCCH_3$.
7. En términos del concepto de ácidos y bases duros y blancos, qué parte final del ion SCN^- cabría esperar que coordinase con el Cr^{3+} y con el Pt^{2+}?
8. Calcular los valores de pK_1 para los compuestos H_2CrO_4, $HBrO_4$, HClO, H_5IO_6 y HSO_3F.
9. Escribir las ecuaciones de los equilibrios de autodisociación probables en el HCN líquido.
10. El AlF_3 es insoluble en HF pero se disuelve cuando está presente NaF. Cuando se pasa BF_3 por la disolución, precipita el AlF_3. Explicar estas observaciones empleando ecuaciones.

Capítulo 7
Guía de estudio

Lecturas complementarias

Bell, R. P., *The Proton in Chemistry,* 2a. ed., Chapman Hall, 1973.
Drago, R. S., "A Modern Approach to Acid-Base Chemistry", *J. Chem. Educ., 51,* 300 (1974)
Gillespie, R. J., "The Chemistry of the Superacid Systems", *Endeavour, 32,* 541 (1973).
Lagowski, J. J., ed., *The Chemistry of Nonaqueous Solvents,* Vols. 1, 2, Academic Press, 1966, 1967.
Luder, W. F. y Zuffanti, S., *The Electronic Theory of Acids and Bases,* 2a. ed., Dover, 1961.
Pearson, R. G., ed., *Hard and Soft Acids and Bases,* Dowden, Hutchinson y Ross, 1973.

8

la tabla periódica y la química de los elementos

8-1 Introducción

Se ha dicho con frecuencia que la química inorgánica abarca un vasto conjunto de hechos inconexos, en contraste con la química orgánica en la que parece haber mucha más sistematización y orden. Esto es cierto en parte, puesto que la materia objeto de la química inorgánica es bastante más diversa y complicada, y las reglas de comportamiento químico a menudo están peor establecidas. La materia tratada es complicada porque incluso entre elementos de estructura electrónica similar, tales como Li, Na, K, Rb y Cs, surgen diferencias debidas a variaciones en el tamaño de los átomos, potenciales de ionización, hidratación, energías de solvatación y similares. Algunas de estas diferencias pueden ser bastante sutiles – por ejemplo, las que permiten que las células humanas y otros sistemas vivientes distingan entre Li, Na y K. En resumen cada elemento se comporta de manera diferente.

La química orgánica se ocupa de muchos compuestos que se forman a partir de *pocos* elementos, a saber, carbono en estados de hibridación sp, sp^2 o sp^3 junto con H, O, N, S y los halógenos y, con menos frecuencia, B, Si, Se, P, Hg, etc. Esta química es principalmente la de compuestos moleculares que son líquidos o sólidos, normalmente solubles en disolventes no polares, destilables, o cristalizables y estables normalmente en el aire u oxígeno, aunque combustibles en ellos.

Por el contrario, la química inorgánica trata de muchos compuestos formados por *muchos* elementos. Esta disciplina abarca el estudio de la química de más de 100 elementos que pueden formar compuestos gaseosos, líquidos o sólidos cuyas reacciones pueden ser –o pueden haber sido estudiadas a temperaturas muy altas o muy bajas. Los compuestos pueden formar cristales iónicos, covalentes extendidos o moleculares y su solubilidad puede variar desde esencialmente cero en todos los disolventes hasta altas solubilidades en los alcanos; pueden reaccionar espontánea y vigorosamente con el agua o aire. Además, mientras que los compuestos en la química orgánica siguen casi invariablemente la regla del octete (pági-

na 220) con un número de coordinación máxima y una valencia máxima de 4 para todos los elementos, los compuestos inorgánicos pueden tener números de coordinación superiores a 14, siendo especialmente comunes los de 4, 5, 6 y 8 y números de valencia desde −2 a +8. Finalmente, existen tipos de enlace en los compuestos inorgánicos que no tienen paralelo en la química orgánica dondë normalmente se encuentran más los enlaces múltiples σ y $p\pi$-$p\pi$.

Aunque algunos conceptos ayudan a ordenar y sistematizar la química inorgánica. El más antiguo, e incluso el más significativo, se basa en la tabla periódica de los elementos. Esta depende a su vez de las estructuras electrónicas de los *átomos gaseosos.* Como se demostró en el capítulo 2, por adición sucesiva de electrones a los niveles de energía disponibles. puede construirse el modelo de estructuras electrónicas de los elementos hasta llegar al más pesado comúnmente conocido, el laurencio, Z = 103. Además, basándose en las configuraciones electrónicas, los elementos pueden situarse en una disposición tabular que tiene la misma forma que la de la tabla periódica larga convencional. No obstante, la tabla periódica también puede fundamentarse por entero en las propiedades químicas de los elementos y una de sus aplicaciones principales consiste en suministrar un conciso dispositivo nemotécnico de los hechos químicos.

En este capítulo se estudia la tabla periódica desde un punto de vista químico en lugar de partir de un aspecto teórico. En efecto, se manejan aquellas clases de observaciones químicas que estimularon originalmente a químicos tales como Mendeleiev a proyectar la carta periódica. Ahora, sin embargo, no solamente podemos correlacionar esos hechos, sino que podemos interpretarlos en términos de las estructuras electrónicas de los átomos.

NATURALEZA Y TIPOS DE ELEMENTOS

Es evidente que las propiedades químicas de un elemento deben depender de la estructura electrónica del átomo. Esta determina no solamente el modo en que el elemento puede unirse a otros, sino también consigo mismo. Así, el hidrógeno $1s^1$ evidentemente puede formar sólo una molécula diatómica.

8-2
Elementos monoatómicos: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

Los gases nobles con sus capas estructurales completas son necesariamente monoatómicos. En estado de vapor, el mercurio, $5d^{10}$ $6s^2$, también es monoatómico. Sin embargo, el mercurio líquido, a pesar de su presión de vapor relativamente alta y de su solubilidad en agua y en otros disolventes, tiene una conductividad eléctrica muy grande y es brillante y metálico en apariencia. Esto se debe a que los orbitales $6p$ son capaces de intervenir en el enlace metálico.

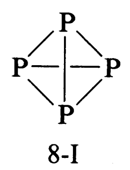
8-3
Moléculas diatómicas: H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2

En el caso de los halógenos e hidrógeno, la formación de un enlace sencillo por un par de electrones en una molécula diatómica completa el octete. En el nitrógeno $2s^2$ $2p^3$ y oxígeno $2s^2$ $2p^4$, puede formarse una molécula diatómica sencilla con enlace múltiple (página 76). El P_2 y S_2 son estables también a altas temperaturas *elevadas* pero no a 25° C.

8-4
Moléculas poliatómicas discretas: P_4, S_n, Se_8

En los elementos de la segunda fila y más pesados, el enlace $p\pi$-$p\pi$ del tipo que se presenta en el N_2 y O_2 resulta menos efectivo. La formación por el fósforo y el azufre del número normal de enlaces simples por pares electrónicos que cabe esperar de sus estructuras electrónicas, es decir, tres y dos respectivamente, conduce a la formación de moléculas discretas o a la de estructuras en cadena, que son más estables que las diatómicas.

El *fósforo blanco* tiene moléculas tetraédricas P_4 (8-I) con distancias P-P de 2,21 Å y ángulos P-P-P de 60°, por supuesto. Este pequeño ángulo implica una energía de tensión muy grande que ha sido estimada por Pauling en unos 100 kJ por mol de P_4. Esto significa que la energía total de seis enlaces P-P en la molécula resulta mucho menor de lo que sería la energía total de seis enlaces P-P de la misma longitud formados por átomos P con ángulos de enlace normales. De este modo, la estructura de la molécula está de acuerdo con su gran reactividad. Las moléculas As_4 y Sb_4 también se forman por condensación desde el vapor, pero en su caso la estructura tetraédrica resulta todavía menos estable, transformándose fácilmente en la forma normal, como se observará más adelante.



8-I

El *azufre* posee una gran variedad de formas alotrópicas que contienen anillos de azufre con muchos átomos. El anillo mayor conocido hasta ahora es el S_{20}. Los alótropos se conocen como ciclohexaazufre, ciclooctaazufre, y así sucesivamente. Las cadenas se presentan en el *azufre concatenado,* S_x. La forma más estable termodinámicamente es el azufre ortorrómbico.

8-5
Moléculas gigantes

Los átomos que pueden formar 2, 3 ó 4 enlaces covalentes sencillos entre sí dan como resultado cadenas o estructuras tridimensionales extendidas. Las más importantes son:

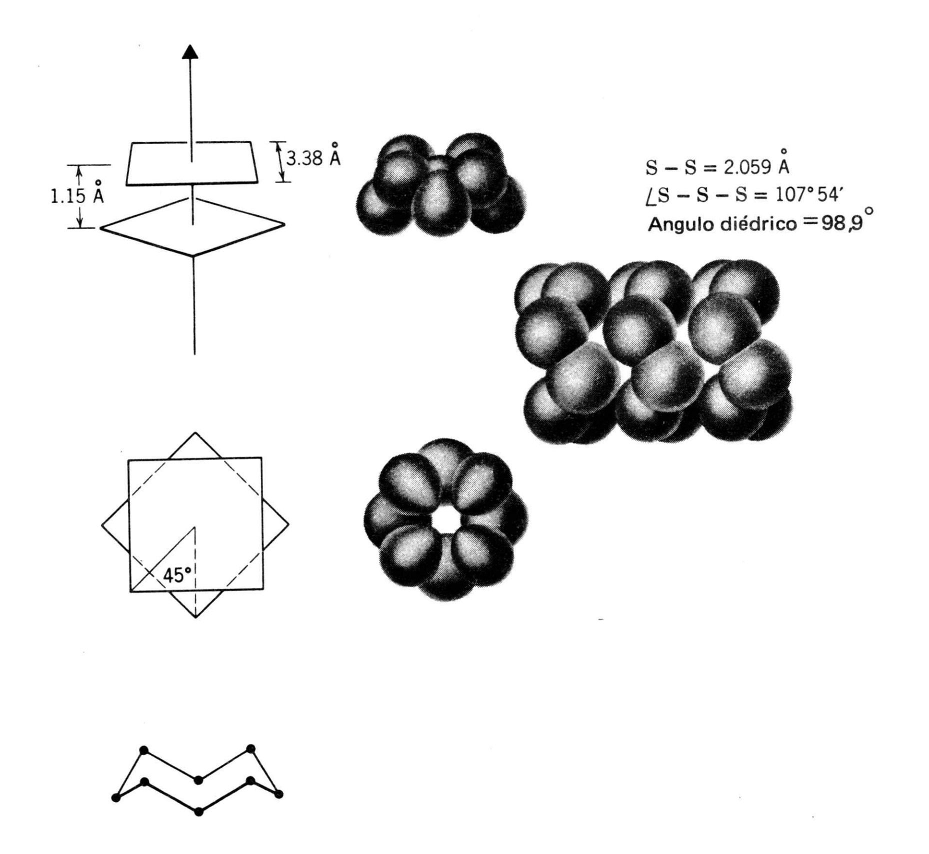


Figura 8-1 *Estructura del azufre ortorrómbico en la que se han agrupado las capas de moléculas cíclicas* S_8.

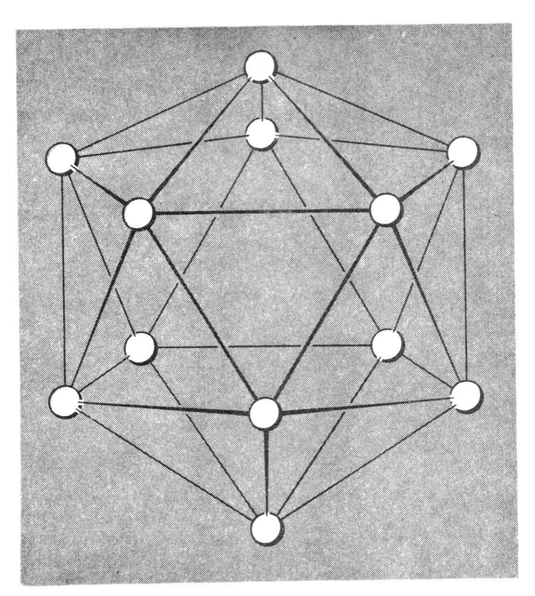
B	C	P[a]	S[a]
	Si	As	Se[a]
	Ge	Sb	Te
	Sn[b]	Bi	

(a) También molecular (b) También metálico

Algunos de ellos también tienen alótropos de tipos metálicos o moleculares; las estructuras metálicas se estudian más adelante.

El *boro* tiene algunos alótropos pero todos están basados en el icosaedro B_{12} (8-II). El boro romboédrico-α posee unidades empaquetadas de modo análogo al de esferas *ecc*; los enlaces entre los icosaedros son más débiles que los que existen dentro de ellos. La forma tetragonal posee capas de icosaedros B_{12} unidos por átomos B sencillos mientras que la forma romboédrica-β del B también tiene unidades B_{12} empaquetadas de modo complicado y unidas por enlaces B-B. La última, obtenida por cristalización del boro líquido, es la forma estable termodinámicamente. La estructura explica claramente el alto punto de fusión (2250 ± 50° C) y la inercia química del boro.

Los elementos del grupo IV, C, Si, Ge y Sn presentan todos la estructura del *diamante* que se muestra en la *figura 8-2*. Esta estructura



8-II

contiene una celda unidad cúbica pero para ciertos propósitos puede considerarse como un agrupamiento de capas indefinidas que no son planas. Todos los átomos son equivalentes, y cada uno de ellos está rodeado por un tetraedro perfecto formado por otros cuatro. Cada átomo forma con cada uno de sus vecinos un enlace localizado de 2 electrones. La estructura explica claramente la dureza extrema del diamante.

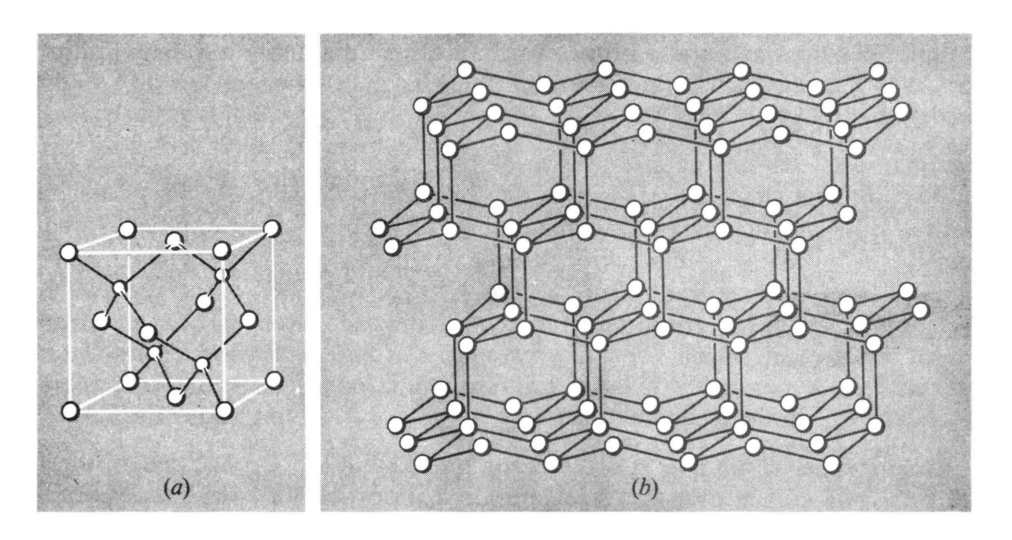


Figura 8-2 *Estructura del diamante vista desde dos puntos diferentes. (a) Celda unidad convencional. (b) Aspecto que muestra el agrupamiento de capas; estas capas son perpendiculares a las diagonales espaciales del cubo. Recuérdese no obstante que esta estructura no es de capas; sus propiedades son las mismas en todas las direcciones.*

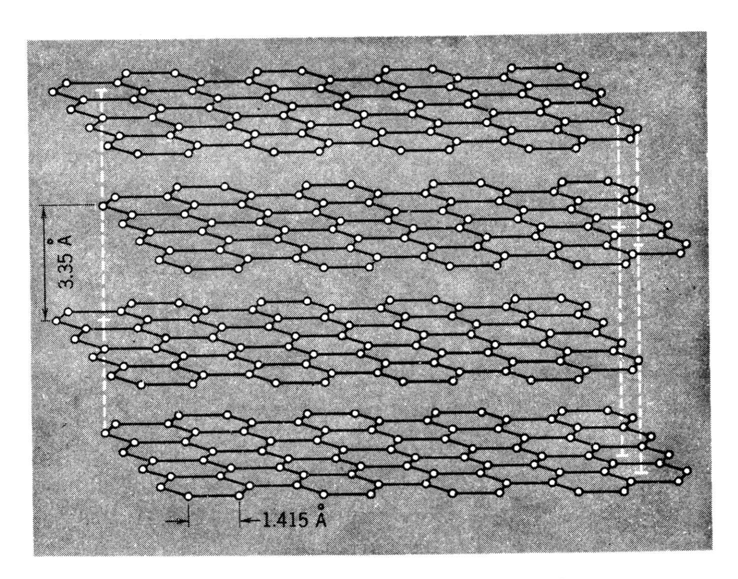


Figura 8-3 ***Estructura normal del grafito.***

El *silicio* y el *germanio* tienen normalmente la misma estructura, pero el *estaño* posee un equilibrio

$$\underset{\substack{\text{"gris"}\\ \text{diamante}\\ d^{20} = 5.75}}{\alpha\text{-Sn}} \xrightleftharpoons{18^\circ} \underset{\substack{\text{"blanco}\\ \text{ec distorsionado}\\ d^{20} = 7.31}}{\beta\text{-Sn}}$$

en el que la aproximación al empaquetamiento compacto ideal en el estaño blanco comparado con la forma de tipo diamante explica el aumento de la densidad (d^{20} representa la densidad a 20° C en g cm^{-3}).

El carbono también existe como *grafito*, que posee la estructura laminar que se muestra en la *figura 8-3*. La separación entre las capas, 3,35 Å, es aproximadamente la suma de los radios de van der Waals del C e indica que las fuerzas entre capas deben ser débiles. Esto explica el que el grafito sea blando y maleable, ya que las capas pueden desplazarse fácilmente unas sobre otras. Cada átomo C está rodeado solamente por tres vecinos; después de formar un enlace σ con cada átomo contiguo, queda todavía un electrón en cada C y estos electrones se aparean en un sistema de enlaces π como en (8-III). La resonancia conduce a una equivalencia esencial, de modo que las distancias de enlace C-C son todas de 1.415 Å.

Esta distancia resulta un poco mayor que la del C-C en el benceno donde el orden de enlace es 1,5 y corresponde a un orden de enlace en el grafito, de ~ 1,33. Puesto que aquí se da claramente un enlace múltiple de tipo $p\pi$-$p\pi$, los restantes elementos del grupo IV no pueden formar este tipo de estructura. Los sistemas π en las capas permiten la conductividad eléctrica, por lo que el grafito se utiliza para materiales electródicos. A pesar de que poseen la estructura del diamante, los dos elementos Si y Sn tienen una

8-III

conductividad muy grande (resistividad 10 y 11 $\mu\Omega$ cm a 0° C, respectivamente) mientras que el Ge es semiconductor y tiene una resistividad de 5 $\times$ 10^7 $\mu\Omega$ cm a 22° C.

En el grupo V, el *fósforo* tiene muchos polimorfos, y no ha sido caracterizada estructuralmente la forma roja. El fósforo negro, obtenido por calentamiento del P blanco bajo presión, tiene la estructura que se muestra en la *figura 8-4*. Cada átomo P está unido a tres vecinos por enlaces simples, 2.17 a 2.20 Å. Las capas dobles así formadas se agrupan en láminas con una distancia interlaminar de 3.87 Å. Como en el caso del grafito, la estructura laminar conduce a la maleabilidad de los cristales. La misma causa explica también la falta de reactividad, por ejemplo, con el aire, comparada con la del P_4.

Arsénico, Sb y *Bi* forman cristales con estructuras similares al P negro. Sin embargo, su apariencia es metálica y brillante y poseen resistividades de 30, 40 y 105 $\mu\Omega$ cm, comparables a las de metales tales como Ti y Mn (42 y 185 $\mu\Omega$ cm, respectivamente).

La forma de cadena del *azufre, azufre concatenado,* es el componente principal del denominado azufre plástico, obtenido cuando el azufre fundido se vierte sobre agua. Esta forma puede representarse por largas fibras

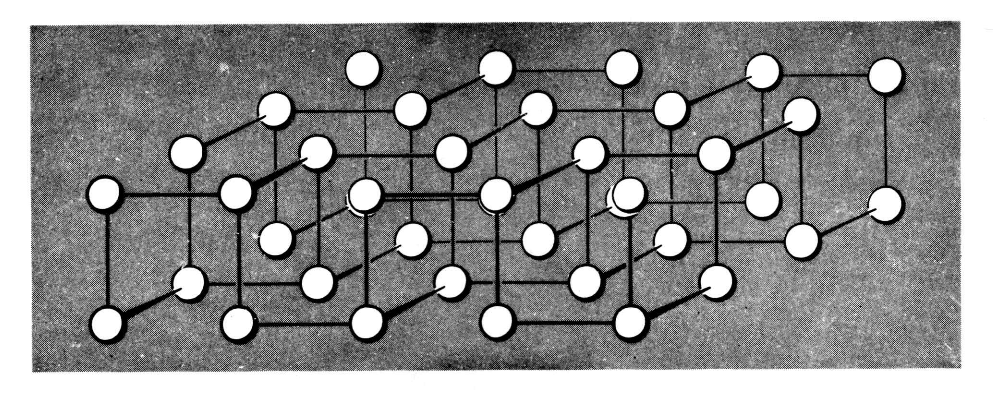


Figura 8-4 *Disposición de los átomos en las capas dobles existentes en el fósforo negro cristalino.*

que contienen cadenas helicoidales de átomos de azufre. Se transforma lentamente en el S_8 ortorrómbico.

La forma estable del *selenio*, de cristales grises de apariencia metálica obtenida a partir de fundidos, contiene cadenas indefinidas de forma espiral. Entre los átomos de selenio más próximos de cadenas diferentes, existe evidentemente una débil interacción de naturaleza metálica, pero como no se conoce la conductividad eléctrica del selenio no se puede comparar a la de los verdaderos metales (resistividad 2×10^{11} $\mu\Omega$ cm). La resistividad del S, Se y Te tiene un coeficiente de temperatura negativo, considerado normalmente como una característica de los no metales.

8-6 Metales

La mayoría de los elementos son metales. Estos poseen muchas propiedades físicas diferentes de las de otros sólidos: 1) reflectividad muy alta, 2) conductancia eléctrica alta que decrece cuando aumenta la temperatura, 3) alta conductancia térmica y 4) propiedades mecánicas tales como resistencia y ductilidad. Existen tres estructuras metálicas básicas: *empaquetamiento cúbico compacto* y *hexagonal compacto* (que se indicaron en la página 117*) y cúbica centrada en el espacio, cce* (*figura 8-5*). En la *cce*, cada átomo está rodeado solamente por un entorno de 8 átomos más próximos en vez de 12, aunque existen otros 6 átomos cercanos situados únicamente un 15% de la de las estructuras de *ehc* y *ecc*. En la *figura 8-6* se muestra la distribución de estos tres tipos de estructuras, *ehc, ecc* y *cce*, en la tabla periódica. La mayoría de los metales se desvían ligeramente de las estructuras ideales, especialmente aquellos con estructuras *ehc*. En el caso de la estructura *ehc*, el valor ideal de c/a es 1.633, siendo c y a las aristas de la celda unidad hexagonal. Todos los metales que poseen esta estructura tienen una razón c/a menor (normalmente 1.57 – 1.62) excepto el zinc y el cadmio.

Las propiedades físicas características de los metales así como los altos números de coordinación (ya sea 12 u 8 átomos más próximos además de otros 6 que no están muy alejados) sugieren que el *enlace en los metales*

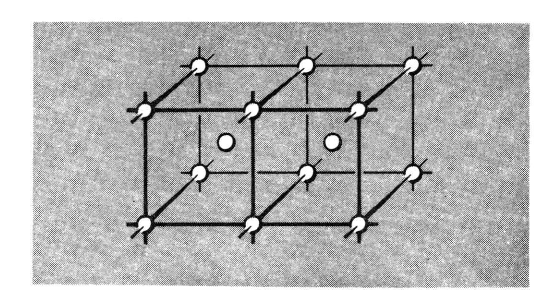


Figura 8-5 *Estructura cúbica centrada en el espacio, (cce).*

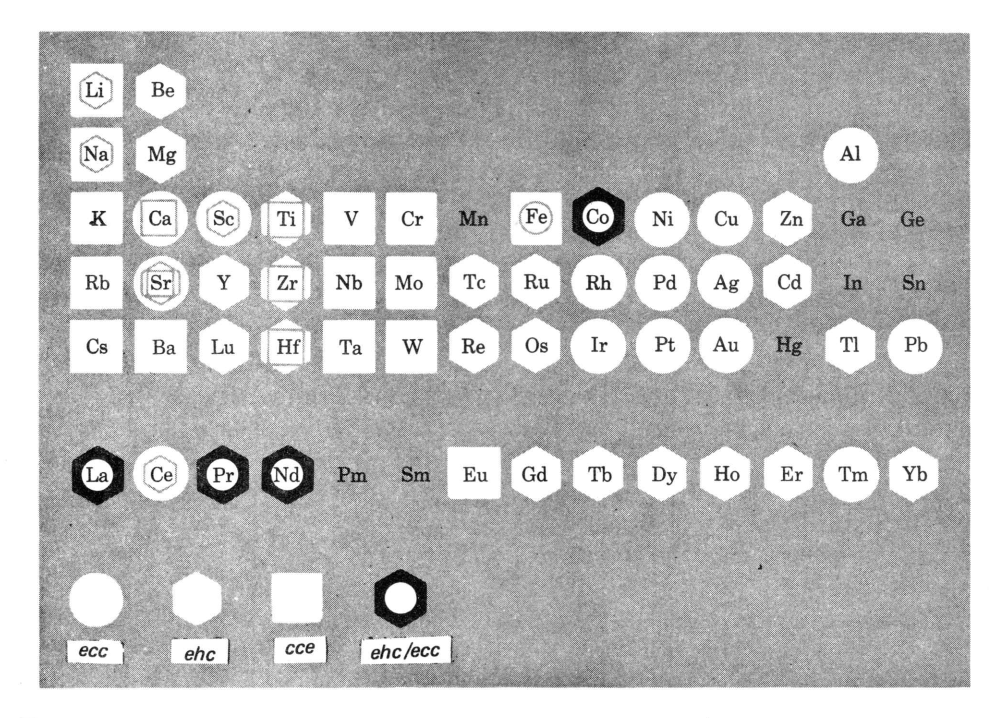


Figura 8-6 *Existencia de estructuras de empaquetamiento hexagonal compacto (ehc), empaquetamiento cúbico compacto (ecc) y cúbica centrada en el espacio (cce) en los elementos. Cuando se emplean dos o más símbolos, el mayor representa la forma estable a* 25° *C. El símbolo denominado ehc/ecc significa un tipo mezcla de empaquetamiento compacto* ABCABABCAB, *de simetría hexagonal total. (Adaptada con permiso de* Grundzüge der Anosganischen Kristallchemie, *H. Krebs, F. Enke Verlag, 1968.)*

es diferente al de otras sustancias. No existe contribución iónica y resulta imposible también la existencia de enlaces covalentes de 2 electrones entre todos los pares de átomos adyacentes, puesto que no hay electrones ni orbitales suficientes. La denominada teoría de las bandas proporciona una explicación de las propiedades características de los metales. Aunque esta teoría resulta muy matemática, se pueden mostrar sus principios.

Supongamos una disposición de átomos tan apartados que sus orbitales atómicos no interaccionen. Supongamos ahora que este ordenamiento se comprime. Los orbitales de los átomos más próximos comienzan a traslaparse e interaccionar entre sí. Son tantos los átomos situados a las distancias reales en los metales que la interacción forma bandas de energía esencialmente continuas que se extienden por todo el metal (*figura 8-7*). Los electrones de estas bandas están *completamente deslocalizados*. Obsérvese también que algunas bandas pueden traslaparse: en el Na, empleado como ejemplo en la *figura 8-7*, las bandas 3*s* y 3*p* se traslapan.

Las bandas de energía pueden representarse también como en la *figura 8-8*. En ella, la energía se representa horizontalmente y la envoltura de la banda indica sobre la dirección vertical el número de electrones que puede acomodarse para cada valor de energía. El sombreado se usa para indicar el llenado de las bandas.

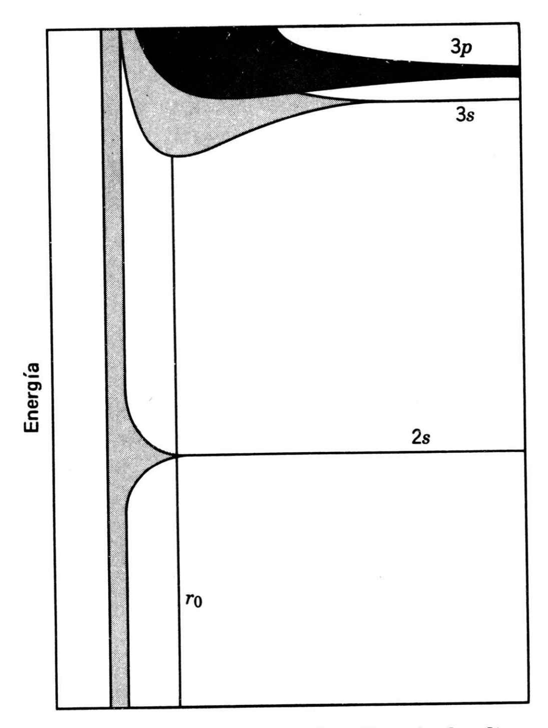


Figura 8-7 *Bandas de energía del sodio en función de la distancia internuclear.* r_0 *representa la distancia real de equilibrio. (Reproducida con permiso de* introduction to chemical physics, *J. C. Slater, McGraw-Hill Book Co., 1939).*

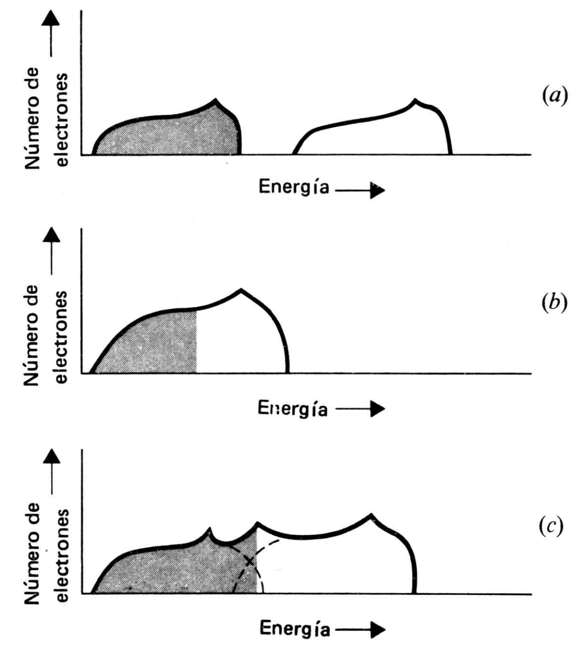


Figura 8-8 *Contornos de las bandas de energía en las que el sombreado indica la zona llena.*

Las bandas completamente llenas o totalmente vacías como las de la *figura 8-8a*, no permiten un flujo neto de electrones, por lo que la sustancia es un *aislador*. Los sólidos covalentes se pueden estudiar desde este punto de vista (aunque no es necesario hacerlo) diciendo que todos los electrones ocupan bandas situadas debajo (equivalentes a los orbitales enlazantes) mientras que las bandas situadas encima (equivalentes a los orbitales entienlazantes) están completamente vacías. La conductancia metálica se produce cuando existe una banda parcialmente llena, como en la *figura 8-8b*; los metales de transición con sus series incompletas de electrones *d* tienen bandas *d* parcialmente llenas lo que explica sus conductividades elevadas. En la *figura 8-8c* se muestran las bandas que se traslapan como en el caso del Na.

Energías cohesivas de los metales. La fuerza de unión entre los átomos de los metales puede medirse por las *entalpias de atomización, figura 8-9*. La energía cohesiva es máxima en los elementos que tienen niveles *d* parcialmente llenos, esto es, en los metales de transición. Sin embargo, esto se cumple esencialmente en los elementos situados hacia la mitad de las series de transición segunda y tercera, especialmente Nb-Ru y Hf-Ir, en los que las energías son las mayores, alcanzando 837 kJ mol^{-1} en el wolframio. Es digno de notar que estas grandes energías cohesivas se deben principalmente a la estructura de los metales en las que se dan altos números de coordinación. En el caso de una estructura *ehc* o *ecc* existen seis enlaces por átomo metálico (puesto que cada uno de los átomos del entorno más próximo posee una compartición que es la mitad de cada uno de los 12 enlaces). Cada enlace, incluso cuando la energía cohesiva es de 800 kJ mol^{-1}, tiene sólo una energía de 133 kJ mol^{-1}, aproximadamente la mitad de la energía de enlace C-C en el diamante donde cada átomo de carbono tiene solamente cuatro átomos más próximos, pero existe un número de enlaces tres veces mayor que en este último caso.

QUIMICA DE LOS ELEMENTOS EN RELACION CON SU POSICION EN LA TABLA PERIODICA

Ahora se puede hacer un comentario más detallado de la reactividad química y de los tipos de compuestos formados por los elementos químicos. La tabla periódica es la base del análisis comenzando con la química de los más simples, es decir, la del hidrógeno, y continuando con los elementos más pesados.

8-7
Hidrógeno $1s^1$

La química del hidrógeno depende de tres procesos electrónicos:

1. *Pérdida del electrón de valencia,* 1*s*. Con ello se forma simplemente el protón, H^+. Su pequeño tamaño, $r \sim 1{,}5 \times 10^{-13}$ cm, con respecto a los tamaños atómicos $r \sim 10^{-8}$ cm, y su carga pequeña dan como

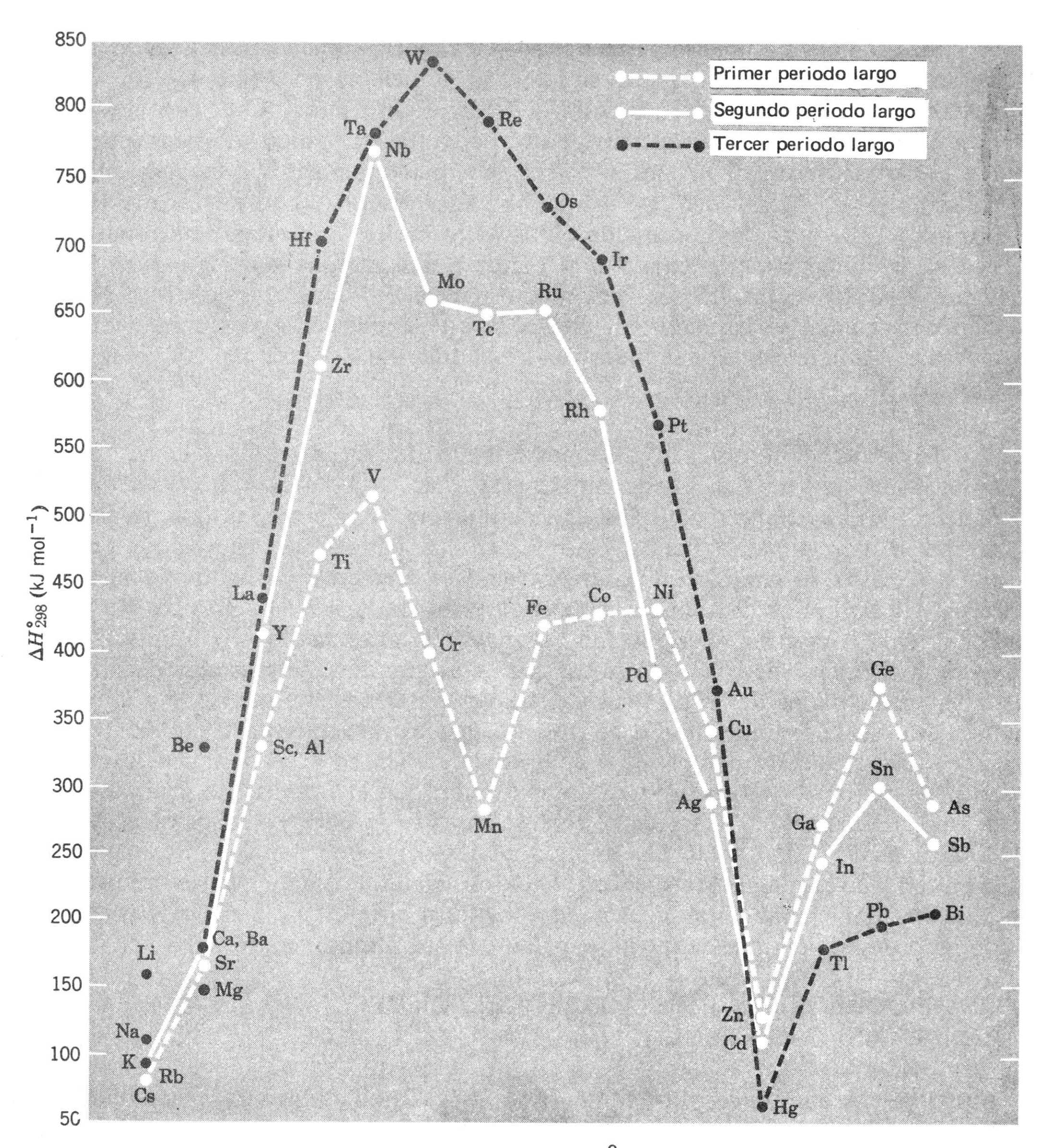


Figura 8-9 *Calores de atomización de metales,* ΔH^{o}_{298} *para* M(s) → M(g). [*Reproducida con permiso de* Inorganic Energetics, W. E. *Dasent, Penguin Books, Ltd., 1970*].

resultado una capacidad única para distorsionar las nubes electrónicas que rodean a otros átomos. El protón *nunca* existe como tal, excepto en los haces de iones gaseosos; y está asociado invariablemente con otros átomos y moléculas. Aunque el ion hidrógeno en el agua se escribe normalmente como H^+, es realmente H_3O^+ o $H(H_2O)_n{}^+$.

2. *Ganancia de un electrón.* El átomo H puede ganar un electrón formando el ion *hidruro,* H^-, con la estructura del He $1s^2$. Este ion existe

solamente en los hidruros cristalinos de los metales más electropositivos, por ejemplo, NaH, CaH_2.

3. *Formación de un enlace por un par de electrones.* Los no metales e incluso muchos metales pueden formar enlaces covalentes con el hidrógeno.

La química de los compuestos hidrogenados depende mucho de la naturaleza del elemento y de la de los otros grupos o ligandos también presentes. La extensión en la que los compuestos se disocian en disolventes polares y actúan como ácidos

$$HX \rightleftharpoons H^+ + X^-$$

depende especialmente de la naturaleza de X.

También es importante la estructura electrónica y el número de coordinación de la molécula completa. Consideremos los compuestos BH_3, CH_4, NH_3, OH_2 y FH. El primero actúa como un ácido Lewis y se dimeriza instantáneamente a B_2H_6 (página 91), el CH_4 es neutro y no es reactivo; el NH_3 tiene un par solitario y es una base; el H_2O con dos pares solitarios puede actuar como una base o como un ácido muy débil; el HF, un gas, es un ácido mucho más fuerte, aunque todavía ácido débil en solución acuosa.

Todos los enlaces H-X tienen necesariamente algún carácter polar con el dipolo orientado $\overset{\delta+}{H}$-$\overset{\delta-}{X}$ o $\overset{\delta-}{H}$-$\overset{\delta+}{X}$. El término "hidruro" se aplica usualmente a aquellos compuestos en los que el final negativo del dipolo está sobre el hidrógeno, por ejemplo, en el SiH_4, $\overset{\delta+}{Si}$-$\overset{\delta-}{H}$. No obstante, aunque el HCl como $\overset{\delta+}{H}$-$\overset{\delta-}{Cl}$ es un ácido fuerte en solución acuosa, se trata a pesar de todo de un gas y se le considera apropiadamente como hidruro covalente.

8-8
Helio, $1s^2$ y los gases nobles, $ns^2\, np^6$

El segundo elemento He, Z = 2 tiene el nivel $1s$ completo; su pequeño tamaño provoca algunas propiedades físicas que son únicas en el helio líquido. Las propiedades físicas de los gases nobles restantes varían sistemáticamente con el tamaño. Aunque las energías de ionización primeras son altas de acuerdo con su inercia química, el valor decrece progresivamente cuando aumenta el tamaño del átomo. La capacidad para entrar en combinación química con otros átomos aumentará con el decrecimiento del potencial de ionización y el de la energía de promoción hacia estados con electrones desapareados –es decir, $ns^2np^6 \rightarrow ns^2np^5(n + 1)s$. El umbral de la actividad química se alcanza en el Kr pero se han aislado pocos compuestos de este elemento. La reactividad del Xe es mucho mayor y se conocen muchos compuestos con O y F (capítulo 21). La reactividad del Rn es presumiblemente aún mayor pero, puesto que el isótopo más estable, ^{222}Rn, tiene sólo una vida media de 3,825 días, únicamente pueden realizarse estudios a escala de trazadores.

8-9
Elementos del primer periodo corto

El tercer elemento, Li, Z = 3 tiene la estructura $1s^2$ $2s$. Con el aumento de Z, los electrones se disponen en los niveles $2s$ y $2p$ hasta que se alcanza la configuración de nivel completo $1s^2 2s^2 2p^6$ en el neón. Los siete elementos Li a F constituyen los primeros miembros de los *grupos* de elementos.

Aunque estos elementos tienen muchas propiedades en común con los elementos más pesados de sus grupos respectivos –lo que era de esperar de acuerdo con la semejanza de las estructuras electrónicas externas de los átomos *gaseosos*– sin embargo, muestran un comportamiento altamente individual en muchos conceptos importantes. Ya hemos visto que el O_2 y N_2 forman moléculas diatómicas mientras que sus congéneres, S y P, forman moléculas poliatómicas o cadenas. En la práctica, las diferencias entre las químicas de B, C, N y O y las de Al, Si, P y S y los miembros más pesados de estos grupos son los suficientemente importantes para que no resulte útil en muchos aspectos el considerar a los elementos del primer periodo como prototipos para sus congéneres. Las analogías más grandes entre la primera fila y los elementos más pesados se dan para el Li y F seguidos por el Be.

El aumento de la carga nuclear y los cambios consiguientes en la estructura extranuclear dan como resultado propiedades físicas y químicas extremas. En la *figura 8-10* se muestran las entalpias de la primera ionización. La baja entalpia de ionización del *litio* está de acuerdo con la pérdida fácil de un electrón para formar el ion Li^+ que se presenta en los sólidos y en disolución. Esto también concuerda con la alta reactividad del litio frente al oxígeno, nitrógeno, agua y muchos otros elementos.

En el caso del *berilio*, la primera entalpia de ionización (899 kJ mol^{-1}) y especialmente la segunda (1757 kJ mol^{-1}) son lo suficientemente elevadas como para que la pérdida total de los dos electrones, para que se forme Be^{2+} no se produzca ni siquiera con los elementos más electrone-

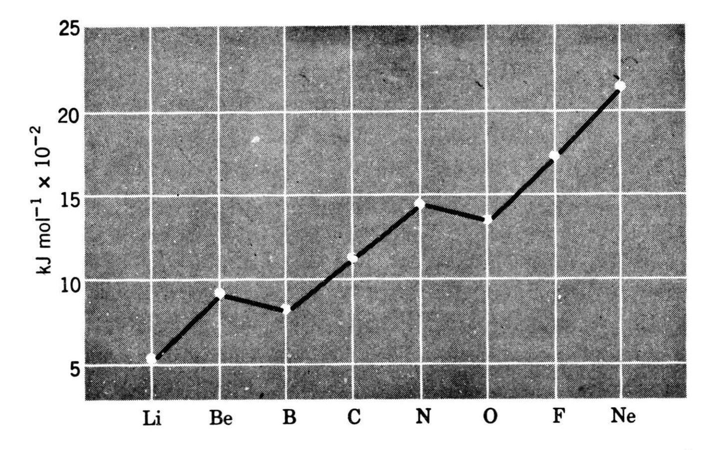


Figura 8-10 *Entalpias de la primera ionización de los elementos* Li-Ne.

gativos. Aun en el BeF_2 los enlaces Be-F poseen un carácter covalente muy pronunciado. El ion en solución acuosa $[Be(H_2O)_4]^{2+}$, está hidratado muy fuertemente y experimenta hidrólisis bastante fácilmente resultando especies con enlaces Be(OH).

En los elementos siguientes, las altas entalpias de ionización hacen esperar la ausencia de cationes sencillos bajo condiciones cualesquiera. Obsérvese que los valores (*figura 8-10*) para el B, C y N aumentan regularmente pero son menores que aquellos que se deducirían por extrapolación desde el Li y Be. Esto se debe a que los electrones *p* son menos penetrantes que los *s* –en consecuencia aquellos resultan apantallados por los electrones *s* y se separan más fácilmente. Entre el N y el O se produce otra discontinuidad debido al hecho de que el nivel 2*p* está semilleno, esto es, p_x p_y p_z en el N. Los electrones *p* añadidos en el O, F, y Ne entran así en los orbitales *p* que ya estân semiocupados. Por tanto, son repelidos parcialmente por el electrón *p* ya presente en el mismo orbital y resultan unidos menos firmemente.

Las energías de unión electrónica (página 9) aumentan desde el Li al F, lo mismo que la electronegatividad (página 56).

El *boro,* $2s^2$ $2p$ no tiene química catiónica y se une covalentemente en todos sus compuestos, como exoaniones, compuestos boroorgánicos e hidruros.

La *formación de aniones* aparece primero en el carbono que forma iones $C_2{}^{2-}$ y algunos otros poliatómicos, aunque no es segura la existencia del C^{4-}. Los iones N^{3-} son estables en los nitruros de elementos muy electropositivos. El óxido, O^{2-} y el fluoruro, F^-, son comunes en los sólidos, pero obsérvese que los iones O^{2-} no pueden existir en soluciones acuosas; comparando

$$O^{2-} + H_2O = 2OH^- \qquad K > 10^{22}$$

$$F^- + H_2O = HF + OH^- \qquad K = 10^{-7}$$

El *carbono* es un verdadero no metal y su química está dominada por la existencia de enlaces simples, dobles y triples consigo mismo o con el nitrógeno, oxígeno y algunos otros elementos. Lo que distingue al carbono de otros elementos es su capacidad única para formar cadenas de enlaces carbono-carbono (denominada concatenación) en los compuestos –tan diferentes del elemento mismo.

Nitrógeno. El gas nitrógeno, N_2, es relativamente inerte debido a la gran fuerza del enlace N≡N y a su estructura electrónica (página 77). Los compuestos de nitrógeno son covalentes y usualmente contienen tres enlaces sencillos aunque puedan existir enlaces múltiples tales como C≡N, o bien, Os≡N. Con los elementos electropositivos pueden formarse nitruros iónicos que contienen N^{3-}.

Oxígeno. La molécula diatómica tiene dos electrones desapareados (página 76) y en consecuencia es muy reactiva. Existe una extensa química

con enlaces covalentes, como en el $(CH_3)^2C{=}O$, $(C_2H_5)_2O$, CO, SO_3 y otros. Sin embargo, en los sólidos cristalinos existen iones óxido bien definidos, O^{2-}, O_2^- y O_2^{2-}. Los iones hidróxido, OH^-, existen en los sólidos y en disoluciones, aunque en disolventes hidroxílicos el ion OH^- está hidratado indudablemente mediante formación de enlaces de hidrógeno.

El *flúor* es reactivo en extremo debido en gran parte a la baja energía de enlace del F_2. En alguna extensión, se trata de un resultado de las fuerzas de repulsión causadas por electrones de no enlace. Son muy conocidos los compuestos iónicos que contienen iones F^- y los covalentes con enlaces X-F. Debido a la gran electronegatividad del flúor, esos enlaces covalentes en general son bastante polares en el sentido X^+-F^-.

Enlaces covalentes. Aquí deben mencionarse algunos conceptos.

1. Obsérvese que Be, B y C poseen menor número de electrones en su estado fundamental que el de enlaces por pares electrónicos que forman normalmente. Esto se explicó ya (página 82) en términos de promoción a estados de valencia.

2. Los elementos de la primera fila están sujetos a la *regla del octete.* Puesto que tienen sólo cuatro orbitales ($2s$, $2px$, $2py$, $2pz$) en su capa de valencias, *nunca* hay más de ocho electrones en sus niveles de valencia. Esto quiere decir que el número *máximo* de enlaces por pares electrónicos es *cuatro*. La regla del octete se rompe en el segundo periodo corto. Por ejemplo, el fósforo, $3s^2\,3p^3\,3d^0$, puede ser excitado al estado de valencia $3s^1\,3p^3\,3d^1$, con un consumo de energía tan pequeño que el calor de formación de los dos enlaces adicionales es más que suficiente para compensarlo. Por otra parte, la promoción del N, $2s^2\,2p^3$ a cualquier estado con cinco electrones desapareados tal como $2s^1\,2p^3\,3d^1$, requeriría más energía que la que se recobraría por la formación de los enlaces posteriores.

En el caso del C, la promoción desde $2s^2\,2p^2$ hasta $2s2p^3$ da como resultado la valencia 4. En el N, $2s^2\,2p^3$ sólo pueden desaparearse tres de los cinco electrones, en el O sólo dos y en el F, sólo uno. Por tanto, las valencias de estos elementos están limitadas a 3, 2 y 1. En el otro lado del C, es decir en el Li, Be y B, las valencias son menores de 4 debido a la falta de electrones que ocupen los orbitales, de modo que al compartir electrones, estos elementos pueden presentar valencias de 1, 2 y 3, respectivamente.

3. En aquellos casos en los que existe un número de electrones menor que el requerido para llenar los orbitales energéticamente útiles, como ocurre en los compuestos de boro trivalente tales como BCl_3, BF_3 y $B(CH_3)_3$, hay una fuerte tendencia a emplear estos orbitales en la combinación con compuestos que tengan un exceso de electrones. Esos compuestos son los de nitrógeno trivalente, tales como NH_3, $N(CH_3)_3$, etc., o de oxígeno, como H_2O, $(C_2H_5)_2O$, etc., que tienen pares electrónicos no compartidos. En consecuencia, los primeros son receptores de electrones mientras que los últimos son *donadores*. En estos compuestos se emplean

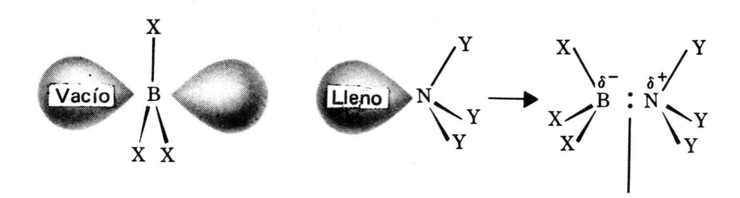


Figura 8-11 *Formación de un enlace dativo entre el boro de un compuesto* BX_3 *receptor y el nitrógeno de otro* NY_3 *donador.*

generalmente los términos *ácidos Lewis* y *bases Lewis,* ya que fue G. N. Lewis quien desarrolló el concepto general de ácidos como receptores y bases como donadores de pares electrónicos. En la *figura 8-11* se muestra la formación de un enlace dativo.

Obsérvese que mientras que los compuestos de nitrógeno tienen sólo un par no compartido, $:NR_3$, los de oxígeno tienen dos, $:\ddot{O}R_2$; en general se emplea sólo uno de los pares electrónicos y únicamente en muy pocos casos el oxígeno forma cuatro enlaces. Los compuestos de berilio con dos orbitales vacíos, llenan usualmente éstos con dos moléculas donadoras, BeX_2L_2

Nótese que ese comportamiento donador-receptor no está limitado a los elementos de la primera fila y resulta bastante general. Pueden formarse aductos entre compuestos siempre que uno tenga orbitales vacíos y los restantes posean pares electrónicos no compartidos.

Como compuestos receptores pueden actuar los de muchos elementos, pero los donadores generalmente son compuestos de N, P y As trivalentes y de O y S divalentes. No obstante, los iones haluro y pseudohaluro, iones tales como el hidruro, H^-, y carbaniones como CH_3^- o $C_6H_5^-$ constituyen una clase muy importante de donadores. Algunos ejemplos representativos son

$$BF_3 + F^- = BF_4^-$$

$$VF_5 + F^- = VF_6^-$$

$$AlCl_3 + Cl^- = AlCl_4^-$$

$$PtCl_4 + 2Cl^- = PtCl_6^{2-}$$

$$Ni(CN)_2 + 2CN^- = Ni(CN)_4^{2-}$$

$$Co(NCS)_2 + 2SCN^- = Co(NCS)_4^{2-}$$

$$BH_3 + H^- = BH_4^-$$

$$Al(CH_3)_3 + CH_3^- = Al(CH_3)_4^-$$

Algunos compuestos de metales de transición también presentan comportamiento de base Lewis, como se estudiará más adelante. Un ejemplo es el compuesto $(\eta^5-C_5H_5)_2ReH$, que es una base tan fuerte para los protones como el NH_3. La razón por la que algunos átomos pueden aumentar sus números de coordinación desde 3 a 4 pero rara vez de 2 a 4, puede entenderse si se considera la naturaleza polar del enlace dativo. Las moléculas donadoras y receptoras son eléctricamente neutras. Cuando se forma el enlace, el átomo donador tiene, en efecto, una pérdida de carga negativa que lo vuelve positivo y le pertenece sólo la mitad del par electrónico que anteriormente le pertenecía totalmente. Por el contrario, el átomo receptor tiene ahora una carga negativa adicional. Esto se cumplirá en el caso de una compartición completa del par electrónico (8-IV). Se introduce una polaridad menor si el par electrónico queda perteneciendo más al átomo donador que al receptor (8-V), lo que indicamos situando sobre los átomos cargas $\delta+$ y $\delta-$.

$$\overset{-e}{B}:\overset{+e}{N} \qquad \overset{\delta-}{B}.....:\overset{\delta+}{N} \qquad R-\overset{\delta+}{\ddot{O}}(R):\overset{\delta-}{B}X_3$$

8-IV 8-V 8-VI

Esta separación de carga puede lograrse únicamente realizando un trabajo contra las fuerzas coulombianas, que debemos suponer que resulta más que compensado por la energía de enlace cuando se forma un sistema estable. Sin embargo, si consideramos un caso en el que ya se ha formado un enlace donador (8-VI), el segundo par no compartido sobre el oxígeno se ve restringido por la carga positiva sobre el O que surge del enlace dativo ya formado. De este modo debe realizarse mucho más trabajo de tipo coulombiano para formar un segundo enlace dativo —en apariencia esto debe ser suficiente para que este proceso resulte desfavorable. El impedimento estérico entre el primer receptor y el segundo también actuaría contra la adición del segundo. Obsérvese que este argumento electrostático es básicamente el mismo que se usó para explicar las constantes de disociación relativas en los ácidos polifuncionales (página 200).

8-10
El segundo periodo corto

Los elementos Na, Mg, Al, Si, P, S y Cl forman el segundo periodo corto. Aunque sus estructuras electrónicas externas son similares a las del primer periodo corto sus propiedades químicas difieren mucho. En particular, las propiedades del Si, P, S y en mayor extensión, la del cloro, son completamente diferentes de las de los elementos correspondientes del primer periodo. Sin embargo, los elementos de la segunda fila son una mejor guía

para entender las propiedades de los elementos más pesados de sus grupos respectivos que las de los miembros del primer periodo. En particular, son los elementos no metálicos los que difieren mucho. Las razones principales de este comportamiento son las siguientes.

1. No es posible la formación de enlaces múltiples $p\pi$-$p\pi$ tales como Si=Si, Si=O o P=P. Lo más probable es que esto se deba a que con una aproximación lo bastante completa como para que se obtuviera un buen traslapamiento de los orbitales atómicos $p\pi$, los átomos más pesados encontrarían grandes fuerzas de repulsión provocadas por el traslapamiento de sus niveles internos completos, mientras que el pequeño nivel interno y compacto de los elementos de la primera fila, es decir, exactamente el $1s^2$, no produciría esta fuerza de repulsión.

Como ya se ha visto, el resultado es que la propia naturaleza de los elementos resulta completamente diferente. Como ejemplo extremo, el silicio no tiene propiedades comparables a las del carbono de C=C, C≡C, > C=O y > C=N; es decir, no existen análogos a los alquenos, alquinos, cetonas, nitrilos y otros. Mientras que el CO_2 es un gas, el SiO_2 forma un polímero indefinido.

2. Aunque en ciertos tipos de compuestos de P, S y Cl tales como Cl_3PO, Cl_2SO, SO_2, ClO_4^-, ClO_2, etc., existe algún enlace múltiple, éste se efectúa por un mecanismo completamente diferente que implica a los orbitales *d*. Los orbitales 3*d* situados debajo pueden utilizarse no sólo para el enlace múltiple $p\pi$-$d\pi$, sino también para la formación de enlaces adicionales. Ahora la regla del octete ya no se cumple rigurosamente, y por lo general nunca se cumple en la práctica.

3. La posibilidad de usar orbitales 3*d* permite llegar a estados de valencia que produzcan la formación de cinco o seis enlaces. En consecuenia, se encuentran compuestos como PCl_5 o SF_6 y el silicio también puede formar especies con coordinación 5 o 6, como en el SiF_6^{2-}. En el caso del silicio y aun cuando existe cierta analogía con la química del carbono como en los compuestos con enlace simple, las reacciones y mecanismos que intervienen en la química del silicio pueden ser completamente diferentes. Un ejemplo sencillo es la falta de reactividad del CCl_4 con respecto al agua, mientras que el $SiCl_4$ se hidroliza instantáneamente.

4. También difieren las formas de las moléculas y la naturaleza de los enlaces. Esta materia se estudia con detalle en la sección 3-10, página 83, donde se tratan también los compuestos de xenón.

5. También es diferente la formación de cationes y aniones desde los elementos. Así, mientras que el berilio forma solamente $[Be(H_2O)_4]^{2+}$, el aquaión de magnesio es $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ y existen grandes diferencias entre las químicas del Li y Na (página 247). El aluminio es un metal electropositivo totalmente diferente del boro, aunque en ciertos compuestos covalentes existen algunas similitudes.

En el grupo VII, la fuerza del enlace Cl-Cl es realmente más alta que la de F_2 (página 10) siendo el Cl_2 mucho menos reactivo que el F_2, mientras que la electronegatividad del átomo también es mucho menor. Los cloruros sólidos tienen por lo común estructuras bastante distintas de las de los correspondientes fluoruros, resultando mucho más parecidas a las de los sulfuros.

8-11
Elementos restantes de no transición

Los elementos de la primera fila y especialmente los de la segunda que se acaban de estudiar son una ayuda para comprender la química de los elementos de sus grupos respectivos. Los hechos principales son los siguientes.

Grupo I. Todos los elementos (tabla 8-1) son muy electropositivos dando iones +1. Entre todos los grupos de la tabla periódica, estos metales

Tabla 8-1 *Algunas propiedades de los elementos del grupo I*

Elemento	*Configuración electrónica*	*pf °C*	*Radio iónico Å*	$E°V$[a]
Li	[He]2*s*	180	0.60	−3.0
Na	[Ne]3*s*	98	0.96	−2.7
K	[Ar]4*s*	64	1.33	−2.9
Rb	[Kr]5*s*	39	1.48	−3.0
Cs	[Xe]6*s*	29	1.69	−3.0
Fr[b]	[Rn]7*s*	—	—	—

a Para $M^+(aq) + e = M(s)$.
b Todos los isótopos son radioactivos con vida media corta.

muestran más claramente el efecto del aumento del tamaño y de la masa sobre las propiedades químicas. Como ejemplos, se dan las secuencias *decrecientes* siguientes desde el Li al Cs: *a*) puntos de fusión y calor de sublimación de los metales; *b*) energías reticulares de las sales con excepción de aquellas con aniones muy pequeños (debido a efectos irregulares de la razón de radios); *c*) radio hidratado efectivo y energías de hidratación y d) fuerzas de los enlaces covalentes en las moléculas M_2.

Grupo II. En la tabla 8-2 se dan algunas propiedades de los elementos. Calcio, Sr, Ba y Ra también son muy electropositivos formando iones +2. Las tendencias sistemáticas del grupo se muestran, por ejemplo, en el aumento de *a*) las tendencias a la hidratación, *b*) las insolubilidades de los sulfatos y *c*) las estabilidades térmicas de los carbonatos o de los nitratos.

El zinc, Cd y Hg también se clasifican en el grupo II, como subgrupos IIB. Poseen dos electrones *s* más afuera de los niveles *d* llenos, puesto que

Tabla 8-2 *Algunas propiedades de los elementos del grupo II*

Elemento	*Configuración electrónica*	*pf* °C	*Radio iónico* M^{2+}, Å	E°V[a]
Be	[He]$2s^2$	1280	0.31	−1.85
Mg	[Ne]$3s^2$	650	0.65	−2.37
Ca	[Ar]$4s^2$	840	0.99	−2.87
Sr	[Kr]$5s^2$	770	1.13	−2.89
Ba	[Xe]$6s^2$	725	1.35	−2.90
Ra	[Rn]$7s^2$	700	1.40	−2.92
Zn	[Ar]$3d^{10}4s^2$	420	0.74	−0.76
Cd	[Kr]$4d^{10}5s^2$	320	0.97	−0.40
Hg	[Xe]$4s^{14}5d^{10}6s^2$	−39	1.10	+0.85

[a] Para M^{2+} (aq) + 2*e* = M(*s*)

siguen al Cu, Ag y Au, respectivamente, después de los elementos de las series de transición primera, segunda y tercera. Las químicas del Zn y Cd son bastante similares, pero el poder polarizante de los iones M^{2+} es mayor de lo que cabría esperar por comparación de los radios con los del grupo Mg-Ra. Esto puede asociarse con la mayor facilidad de distorsión del nivel *d* lleno, comparado con el de gas noble de los iones Mg-Ra. Zinc y Cd son bastante electropositivos recordando al Mg en su química aunque existe una mayor tendencia a la formación de complejos con NH_3, iones haluro y CN^-.

El mercurio es un caso único. Tiene un alto potencial *positivo* y el ion Hg^{2+} *no* se parece al Zn^{2+} o Cd^{2+}. Obsérvese, por ejemplo, que las constantes de formación de los iones haluro son varios órdenes de magnitud más altas que para el Cd^{2+}. El mercurio también forma fácilmente el ion mercuroso, que posee un enlace metal-metal, $^{+}Hg\text{-}Hg^{+}$.

Grupo III. En la tabla 8-3 se presentan algunas propiedades de los elementos. Este grupo tiene muchos elementos puesto que contiene los del grupo IIIA, Sc Y, La y Ac y los del grupo IIIB, Al, Ga, In y Tl. Además pueden incluirse aquí todos los elementos lantánidos ya que sus propiedades son muy similares a las de los elementos del grupo IIIA.

Sin embargo, consideraremos a los lantánidos en forma separada debido a su posición especial en la tabla periódica. Nótese que en el grupo Sc-Ac los 3 electrones de valencia son $d^1 s^2$ comparados con $s^2 p^1$ para el grupo Al-Tl. A pesar de la ocupación de niveles *d* los elementos no muestran una química de tipo metal de transición. Son metales muy electropositivos y su química es fundamentalmente la de iones +3 que tienen configuración de gas noble.

El escandio con el radio iónico más pequeño tiene comportamiento químico intermedio entre el del Al, que posee una gran tendencia a la formación de enlace covalente, y la naturaleza fundamentalmente iónica de los elementos más pesados.

Tabla 8-3 *Algunas propiedades de los elementos del grupo III*

Elemento	*Configuración electrónica*	*pf* °C	*Radio iónico* Å[c]	$E°$V[a]
Sc	[Ar]$3d^1 4s^2$	1540	0.81	−1.88
Y	[Kr]$4d^1 5s^2$	1500	0.93	−2.37
La	[Xe]$5d^1 6s^2$	920	1.15	−2.52
Ac[b]	[Rn]$6d^1 7s^2$	1050	1.11	~ −2.6
Al	[Ne]$3s^2 3p$	660	0.50	−1.66
Ga	[Ar]$3d^{10} 4s^2 4p$	30	0.62	−0.53
In	[Kr]$4d^{10} 5s^2 5p$	160	0.81	−0.34
Tl	[Xe]$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p$	300	0.95	+0.72

a Para M^{3+} (aq) + 3*e* = M(*s*)
b Los isótopos son todos radiactivos
c Para M^{3+}

Galio, In y Tl, como el Al, están en el límite entre iónicos y covalentes en lo que se refiere a sus compuestos, aun cuando los metales son bastante electropositivos y forman iones M^{3+}.

El estado +1 comienza a ser progresivamente más estable cuando se desciende en el grupo y en el caso de Tl, la relación Tl^{I}-Tl^{III} es un factor dominante de su química. La aparición de un estado de oxidación inferior en dos unidades a la valencia del grupo se atribuye a veces al *efecto del par inerte,* que se hace evidente aquí por primera vez. Podría haberse aplicado para considerar la baja reactividad del mercurio, pero es aún más pronunciado en los grupos IV y V. El término se refiere a la resistencia de un par de electrones *s* a perderse o a participar en la formación de enlace covalente. Así la supuesta dificultad del Hg para oxidarse se debe a que sólo contiene un par inerte ($6s^2$), el Tl forma Tl^{I} mejor que Tl^{III} debido al par inerte del nivel de valencia ($6s^2\,6p$) y así sucesivamente. El concepto de par inerte establece poco, si es que significa algo, sobre las razones últimas para explicar la estabilidad de los estados de oxidación bajos. Es más bien un convencionalismo útil. La causa verdadera del fenómeno no es la inercia intrínseca —esto es, la energía de ionización anormalmente elevada del par s^2, sino más bien la fuerza decreciente de los enlaces cuando se desciende en el grupo. Así, la suma de las entalpias de ionización segunda y tercera es menor para el In (4506 kJ mol^{-1}) que para el Ga (4920 kJ mol^{-1}) con el Tl como valor intermedio (4825 kJ mol^{-1}). Sin embargo, existe una disminución gradual en las energías de enlace termoquímicas medias, por ejemplo, en los cloruros, Ga 242, In 206, y Tl 153 mol^{-1}.

Grupo IV. En la tabla 8-4 se presentan algunas propiedades de los elementos. Nótese que estamos considerando ahora el grupo IVB de la tabla periódica, puesto que el grupo IVA contiene a los metales de transición Ti, Zr y Hf, cuya química consideraremos separadamente. Este mismo modelo se mantiene en los grupos restantes V a VII.

Tabla 8-4 *Algunas propiedades de los elementos del grupo IVB*

Elemento	*Configuración electrónica*	*pf °C*	*Radio covalente Å*	*Energía de auto-enlace kJ mol⁻¹*
C	$[He]2s^22p^2$	>3550	0.77	356
Si	$[Ne]3s^23p^2$	1410	1.17	210–250
Ge	$[Ar]3d^{10}4s^24p^2$	940	1.22	190–210
Sn	$[Kr]4d^{10}5s^25p^2$	232	1.40	105–145
Pb	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	327	1.44	?

No existe un ejemplo más notable de la discontinuidad enorme en las propiedades entre los elementos de las filas primera y segunda, seguida por un cambio relativamente suave hacia el carácter metálico que en el grupo IVB. El carbono es un no metal; el silicio también es no metal pero es muy poca la química del Si que se puede deducir de la del C. El germanio es mucho más parecido al silicio aunque muestra un comportamiento de tipo más metálico en su química. El estaño y el plomo son metales y los dos poseen algunas propiedades de tipo metálico, especialmente en estado divalente.

Las propiedades principales en estado de oxidación IV para todos los elementos, es esencialmente la que implica enlaces covalentes y compuestos moleculares. Ejemplos típicos son $GeCl_4$ y $PbEt_4$. Existe una disminución en la tendencia a la *concatenación,* hecho característico de la química del carbono, en el orden $C \gg Si > Ge \cong Sn \cong Pb$. Esto se debe parcialmente a la fuerza decreciente de los enlaces C-C, Si-Si y restantes (tabla 8-4). Las fuerzas de los enlaces covalentes con otros átomos disminuyen en general cuando se va desde el C hasta el Pb.

El estado divalente. Aunque el estado de *oxidación* del C en el CO se considere *formalmente* como 2, se trata sólo de un formalismo, y el carbono emplea más de dos electrones de valencia en el enlace. La divalencia verdadera se encuentra sólo en los *carbenos,* tales como el $:CF_2$, y estas especies son muy reactivas debido a la accesibilidad del par solitario hibridado sp^2. Los compuestos divalentes de los restantes elementos del grupo IV pueden considerarse como carbenoides en el sentido de que son angulares con un par solitario y pueden sufrir fácilmente una reacción de adición oxidativa (véase también el capítulo 30) para dar dos nuevos enlaces al elemento, por ejemplo,

$$R_2C^{II}: + X\text{—}Y = R_2C^{IV}XY$$

El concepto de "par inerte" (página 226) no es muy útil, en especial desde que se conoce que los electrones de no enlace no son inertes en un sentido estereoquímico. En la práctica, los dos electrones se comportan más como par solitario en todos los aspectos.

El aumento de la estabilidad del estado divalente no puede atribuirse a las energías de ionización ya que éstas son muy similares en todos los casos.

Los factores que sin duda ejercen dominio sobre las estabilidades relativas son i) las energías de promoción, ii) las fuerzas de enlace en los compuestos covalentes y iii) las energías reticulares de los compuestos iónicos.

En el CH_4, el factor que estabiliza a este compuesto respecto al $CH_2 + H_2$, a pesar de que se requiere una energía de promoción mucho más alta para formar el CH_4, es la gran fuerza de los enlaces C-H. Si consideramos ahora una serie de reacciones

$$MX_2 + X_2 = MX_4$$

en las que las energías de enlace M-X van disminuyendo, como de hecho ocurre en el sentido Si → Pb, resulta posible entonces que la energía de enlace llegue a ser demasiado pequeña para compensar la energía de promoción $M^{II} \rightarrow M^{IV}$ siendo así el MX_2 el más estable.

La variación en este grupo se pone de manifiesto mediante las reacciones:

$GeCl_2 + Cl_2 = GeCl_4$ (muy rápida a 25°C)
$SnCl_2 + Cl_2 = SnCl_4$ (lenta a 25°C)
$PbCl_2 + Cl_2 = PbCl_4$ (sólo bajo condiciones forzadas)

Incluso el $PbCl_4$ se descompone también fácilmente, mientras que el $PbBr_4$ y PbI_4 no existen debido probablemente al poder reductor de Br^- e I^-.

Es difícil dar cualquier argumento riguroso sobre los efectos de las energías reticulares, puesto que no hay evidencia de la existencia de iones M^{4+} e incluso se conocen solamente algunos compuestos de iones Pb^{2+}.

Grupo V. En la tabla 8-5 se muestran algunas propiedades de estos elementos.

Tabla 8-5 *Algunas propiedades de los elementos del grupo VB*

Elemento	*Configuración electrónica*	*pf °C*	*Radio covalente Å*	*Radio iónico Å*
P	$[Ne]3s^23p^3$	44	1.10	2.12 (P^{3-})
As	$[Ar]3d^{10}4s^24p^3$	814 (36 atm)	1.21	
Sb	$[Kr]4d^{10}5s^25p^3$	603	1.41	0.92 (Sb^{3+})
Bi	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$	271	1.52	1.08 (Bi^{3+})

Como el nitrógeno, el fósforo es esencialmente covalente en todas sus propiedades pero el arsénico, antimonio y bismuto muestran tendencias crecientes hacia un comportamiento catiónico. Aunque la ganancia de electrones puede concebirse para lograr la estructura electrónica del gas noble próximo (como en el N^{3-}), las energías implicadas son muy grandes, por lo que los compuestos aniónicos son raros. Igualmente resulta difícil la pérdida de electrones de valencia debido a las altas energías de polarización. No existen iones +5 e incluso los iones +3 no son simples, conociéndose el SbO^+ y BiO^+. El BiF_3 parece ser predominantemente iónico.

El aumento del carácter metálico se manifiesta en los óxidos, que varían desde ácidos en el caso del fósforo hasta básicos, en el del bismuto, y en los haluros que poseen un carácter iónico creciente.

Grupo VI. La tabla 8-6 presenta algunas propiedades.

Tabla 8-6 *Algunas propiedades de los elementos del grupo VIB*

Elemento	*Configuración electrónica*	*pf °C*	*Radio covalente Å*	*Radio iónico (X^{2-}) Å*
S	$[Ne]3s^2 3p^4$	119	1.03	1.90
Se	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^4$	217	1.17	2.02
Te	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^4$	450	1.37	2.22
Po	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$	254	—	2.30

Estos átomos pueden lograr la configuración de gas noble formando:

1. Los iones *calcogenuro*, M^{2-}, en sales de elementos muy electropositivos.

2. Dan enlaces por pares electrónicos, como en el H_2S o $SeCl_2$.

3. Especies aniónicas con un enlace, como el HS^-.

4. Tres enlaces y una carga positiva como en los iones sulfonio R_3S^+

También hay compuestos en estados formales de oxidación IV y VI con 4, 5 o 6 enlaces covalentes, por ejemplo, $SeCl_4$, SeF_5^- y TeF_6.

Solamente en el caso del polonio hay cierta evidencia de comportamiento catiónico pero existen variaciones graduales en las propiedades con el aumento de tamaño y disminución de la electronegatividad, tales como:

a) Estabilidad decreciente de los hidruros H_2X.

b) Carácter metálico creciente de los propios elementos.

c) Tendencia creciente a formar complejos aniónicos tales como $SeBr_6^{2-}$, $TeBr_6^{2-}$, PoI_6^{2-}.

Tabla 8-7 *Algunas propiedades de los elementos del grupo VIIB*

Elemento	Configuración electrónica	*pf* °C	pe °C	Radio X^-A	Radio covalente
F	$[He]2s^22p^5$	−233	−118	1.19	0.71
Cl	$[Ne]3s^23p^5$	−103	−34.6	1.70	0.97
Br	$[Ar]3d^{10}4s^24p^5$	−7.2	58.8	1.87	1.14
I	$[Kr]4d^{10}5s^25p^5$	113.5	184.3	2.12	1.33
At[a]	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$	—	—	—	—

[a] Todos los isótopos son radioactivos con vida media carta.

Grupo VII. En la tabla 8-7 se presentan algunas propiedades.

A los átomos de halógeno sólo les falta un electrón para alcanzar la configuración de gas noble y los elementos forman el anión X^- o un enlace covalente simple. Sus químicas son las de elementos completamente no metálicos. Las variaciones en el comportamiento con el aumento de tamaño son progresivas y, exceptuando al grupo Li-Cs, existen analogías más importantes en este grupo que en cualquier otro de la tabla periódica.

Los halógenos pueden formar compuestos en estados formales de oxidación altos, principalmente en los fluoruros de halógeno tales como ClF_3, ClF_5, BrF_5 y IF_7 y oxocompuestos.

No hay evidencia de comportamiento catiónico con iones de tipo X^+. No obstante, se conocen cationes como Br_2^+, I_2^+, Cl_3^+, Br_3^+ y otros varios de iodo. Cuando un halógeno forma un enlace con otro átomo más electronegativo que él mismo, por ejemplo ICl, El enlace será polar, con una carga positiva sobre el halógeno más pesado.

8-12
Los elementos de transición de los bloques *d* y *f*

Los elementos de transición pueden definirse estrictamente como aquellos que como *elementos* poseen niveles *d* o *f* parcialmente llenos. Adoptaremos una definición más amplia e incluiremos también a elementos que tienen niveles *d o f* parcialmente llenos en sus *compuestos.* Esto significa que estudiaremos los *metales preciosos,* Cu, Ag, y Au, como metales de transición, puesto que el Cu'' tiene una configuración $3d^9$, la Ag'' tiene una configuración $4d^9$ y el Au'', $5d^8$. Por sus características, también consideramos a estos elementos como de transición ya que su comportamiento es bastante parecido a los restantes elementos de transición.

Hay 56 elementos de transición contando los elementos más pesados hasta llegar al de número atómico 104. Todos estos elementos tienen ciertas propiedades comunes:

1 Son todos metales.

2. Prácticamente todos son duros, resistentes, con altos puntos de fusión y ebullición y buenos conductores del calor y la electricidad.

3. Forman aleaciones entre sí y con otros elementos metálicos.

4. Muchos de ellos son lo suficientemente electropositivos como para disolverse en ácidos minerales aunque algunos son "nobles" –es decir, poseen potenciales electródicos tan bajos que no les afectan los ácidos simples.

5. Con muy pocas excepciones presentan valencia variable y sus iones y compuestos son coloreados en uno o en casi todos los estados de oxidación.

6. Debido a los niveles parcialmente llenos, forman por lo menos algunos compuestos paramagnéticos.

Este gran número de elementos de transición se subdivide en tres grupos principales: *a*) elementos de transición principales o del bloque *d*, *b*) elementos lantánidos y *c*) elementos actínidos.

El grupo de transición principal o bloque *d* incluye aquellos elementos que tienen solamente niveles *d* parcialmente llenos. Así, el elemento escandio, con la configuración electrónica externa $4s^2 3d$, es el más ligero. Los ocho elementos siguientes, la *serie de transición primera,* Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni y Cu poseen niveles *d* parcialmente llenos bien en el estado fundamental de los átomos libres (todos excepto el Cu) o en uno o varios de sus iones con importancia química (todos excepto el Sc). La configuración del Zinc es $3d^{10} 4s^2$ y este elemento no forma compuestos en los que se encuentre ionizado el nivel $3d$ ni tampoco se produce esta ionización en cualquiera de los nueve elementos siguientes. Hasta que no se llega al itrio, cuya configuración electrónica externa en estado fundamental es $5s^2 4d$, no se encuentra el próximo elemento de transición. Los ocho elementos siguientes, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd y Ag tienen niveles $4d$ parcialmente llenos, ya sea en estado libre (todos menos Ag) o en uno o varios de los iones con importancia química (todos menos el Y). Este grupo de nueve elementos constituye la *serie de transición segunda.*

De nuevo sigue una secuencia de elementos en los que nunca se producen vacantes en los niveles *d* bajo condiciones químicamente significativas, hasta que se llega al elemento lantano, con una configuración electrónica externa en estado fundamental de $6s^2$ $5d$. Si repetimos ahora el modelo que hemos observado antes dos veces, seguirían 8 elementos con series crecientes pero incompletas de electrones $5d$. Sin embargo, esto no ocurre. El nivel $4f$ llega a ser un poco más estable que el $5d$, por lo que en los 14 elementos siguientes los electrones entran en el nivel $4f$ hasta que se completa en el lutecio. Por tanto, el lutecio tiene la configuración electrónica externa $4f^{14} 5d 6s^2$. Puesto que el lantano y el lutecio tienen niveles *d* parcialmente llenos sin que existan otros niveles en estas condi-

ciones, puede argumentarse que los dos deberían considerarse como elementos del bloque *d.* Sin embargo, por razones químicas no sería acertado el clasificarlos de este modo, puesto que la totalidad de los 15 elementos La(Z = 57) hasta Lu(Z = 71) tiene propiedades físicas u químicas muy similares, siendo las del lantano las prototipo en cierto sentido; en consecuencia, estos elementos se denominan *lantánidos.*

El apantallamiento de un electrón *f* por otro de los efectos de la variación nuclear a lo largo de la serie, es bastante débil debido a las formas de los orbitales *f.* Por lo tanto, cuando aumentan la carga nuclear y el número atómico, la carga nuclear efectiva experimentada por cada electrón 4*f* aumenta. Esto origina una reducción en el radio de los átomos o iones cuando se avanza desde el La al Lu (véase la tabla 26-1). Esta acumulación de reducciones sucesivas se denomina *contracción lantánida* y tiene un gran efecto sobre los radios de los elementos siguientes, que son más pequeños de lo que cabría esperar a partir del aumento de masa. Así, el Zr^{4+} y Hf^{4+} tienen un radio casi idéntico a pesar de los números atómicos respectivos, 40 y 72.

Para propósitos prácticos, la *serie de transición tercera* comienza en el hafnio, que tiene la configuración electrónica externa $6s^2\ 5d^2$ y comprende a los elementos Ta, W, Re, Os, Ir, Pt y Au, todos los cuales tienen niveles 5*d* parcialmente llenos en uno o en varios de los estados de oxidación importantes químicamente así como (exceptuando al Au) en el átomo neutro.

Continuando desde el mercurio, que sigue al oro, llegamos vía gas noble radón y los radioelementos Fr y Ra al actinio, con configuración electrónica externa $7s^2\,6d$. Por analogía con lo que ocurría en el lantano podría esperarse aquí que en los elementos siguientes los electrones entrasen en los orbitales 5*f,* produciendo una serie de 15 elementos similar a la lantánida. Desafortunadamente, lo que ocurre de hecho no resulta tan sencillo. Aunque en los elementos que siguen inmediatamente al lantano, los orbitales 4*f* son decisivamente más favorables que los 5*d*, es evidente que no existe una diferencia tan grande entre los orbitales 5*f* y 6*d* hasta más adelante. Por tanto, en el caso de los elementos que siguen inmediatamente al Ac y en sus iones, puede haber electrones en los orbitales 5*f* o 6*d* o en ambos al mismo tiempo. Puesto que parece que más adelante, después de que se han añadido 4 o 5 electrones a la configuración del Ac, los orbitales 5*f* llegan a ser definitivamente más estables y puesto que los elementos, aproximadamente desde el americio, muestran un comportamiento químico moderadamente homólogo, se ha llegado a aceptar en la práctica la denominación de *elementos actínidos* para los 15 elementos, comenzando en el Ac.

Existe una diferencia importante entre las tres clases de elementos de transición, basada en las estructuras electrónicas. Para los elementos del bloque *d,* los niveles parcialmente llenos son los *d,* 3*d,* 4*d* o 5*d.* Estos orbitales *d* se proyectan por completo hacia la periferia de los átomos e iones, de modo que en los electrones que los ocupan les afecta mucho el entorno del ion y, a su vez, son capaces de afectar dicho entorno, de manera muy significativa. Así, muchas de las propiedades de un ion con

un nivel *d* parcialmente lleno son bastante sensibles al número y ordenamiento de los electrones *d* presentes. En marcado contraste con esto, los orbitales 4*f* de los elementos lantánidos están muy escondidos en los átomos e iones respectivos. Los electrones que los ocupan están muy protegidos de los átomos e iones próximos por las capas superiores de electrones (5*s*, 5*p*); y por lo tanto las interacciones de los electrones 4*f* con el entorno de los átomos o iones respectivos poseen un significado químico relativamente pequeño. Esta es la causa de que la química de los lantánidos sea tan homóloga, mientras que las propiedades químicas parecen variar errática e irregularmente a lo largo de una serie de elementos del bloque *d*. El comportamiento de los elementos actínidos se sitúa entre los de los dos tipos antes descritos, ya que los orbitales 5*f* están menos protegidos que los 4*f* aunque no tan expuestos como los orbitales *d* de los elementos del bloque *d*.

Cuestionario

A

1. ¿Qué elementos son (a 25° C y 1 atm de presión)
   a) gases, *b*) líquidos, c) sólidos con punto de fusión inferior a 100° C?
2. ¿Por qué el fósforo blanco es mucho más reactivo químicamente que el negro?
3. Dibujar la estructura de la forma más estable del azufre.
4. Dibujar la estructura del carbono en *a*) el diamante, *b*) el grafito. ¿Cuál es la naturaleza del enlace C-C en las dos formas alotrópicas?
5. Escribir las estructuras electrónicas de los elementos del primer periodo, contestando luego a las cuestiones siguientes.
   a) ¿Cuál es la energía de ionización primera del Li (aproximada)?
   b) ¿Por qué el Be no forma el ion +2 en los sólidos?
   c) ¿Por qué existe una discontinuidad entre las energías de ionización del N y O?
   d) ¿Cómo varían las energías de unión electrónica desde el Li al F?
   e) ¿Qué elementos pueden formar aniones?
6. ¿Por qué el dinitrógeno no es reactivo normalmente?
7. ¿Cuál es la regla del octete? ¿Por qué se aplica solamente a los elementos del primer periodo?
8. ¿Qué son los ácidos y bases Lewis? Dar dos ejemplos de cada uno.
9. ¿Por qué no existe una variedad del silicio análoga al grafito?
10. ¿Cuáles son las tendencias principales de las propiedades de los *metales* alcalinos?
11. Relacionar los elementos de los grupos IIA y B. Comparar sus características químicas principales.
12. Dar las estructuras electrónicas de

Sc y Ti
Y y Zr
La y Hf

¿Por qué hay otros 14 elementos entre el La y Hf?

13. ¿De qué modo obtienen los elementos siguientes la configuración de gas noble?
    a) N, *b*) S
14. ¿Por qué el Cu, Ag y Au se consideran metales de transición?
15. Relacionar las características comunes de los metales de transición.
16. ¿Cuáles son los grupos principales de metales de transición? Escribir sus nombres y escribir las estructuras electrónicas del primero, el central y el último.

B

1. Utilizar la teoría de orbitales moleculares para explicar el enlace en el N_2 y O_2. ¿Por qué el O_2 es paramagnético?
2. ¿Qué es un icosaedro? ¿Cuáles son los elementos para los que constituye el hecho estructural más característico?
3. ¿Cuáles son las propiedades principales y los tipos estructurales de los metales?
4. ¿Cuáles son los procesos electrónicos de los que depende la química del hidrógeno?
5. ¿Por qué el carbono resulta único en la formación de cadenas de enlaces simples en los compuestos?
6. ¿Por qué la energía de enlace del F_2 es mucho menor que la del cloro?
7. ¿Por qué se observa la valencia +1 en el grupo Ga, In y Tl?
8. ¿Qué es la contracción lantánida y cuál es su efecto principal?
9. ¿Cuáles son los elementos "actínidos" y qué relación guardan con los elementos "lantánidos"?

Capítulo 8

Guía de estudio

Lecturas complementarias

Donohue, J., *The Structures of the Elements,* Wiley, 1974.
Sanderson, R. T., *Chemical Periodicity,* Van Nostrand-Reinhold, 1960.
Weeks, M. E., *The Discovery of the Elements,* 7ª Ed., Chemical Education Publishing Co., 1968.

2

Elementos de los grupos principales

9

hidrógeno

9-1
Introducción

El hidrógeno (no el carbono) forma más compuestos que cualquier otro elemento. Por esta y otras razones se tratan muchos aspectos de la química del hidrógeno en otra parte de este libro. En el capítulo 7 se estudiaron los ácidos protónicos y el ion hidrógeno en solución acuosa, por lo que en este capítulo se examinarán determinadas partes que deberían considerarse más lógicamente en este lugar.

Se conocen tres isótopos del hidrógeno: ^1H, ^2H (deuterio o D) y ^3H (tritio o T). Aunque los efectos isotópicos son los mayores en el caso del hidrógeno, lo cual justifica el uso de nombres diferentes para los dos isótopos más pesados, las propiedades químicas del H, D y T son esencialmente idénticas excepto en materias tales como velocidades y constantes de equilibrio de las reacciones. La forma normal del elemento es la molécula diatómica; las diversas posibilidades son H_2, D_2, T_2, HD, HT y DT.

El hidrógeno presente en la naturaleza contiene 0,0156% de deuterio mientras que el tritio (formado continuamente en la atmósfera superior en reacciones nucleares inducidas por los rayos cósmicos) sólo se presenta en mínimas partes que se cree que son del orden de 1 en 10^{17} y es radioactivo (β^-, 12.4 años).

El deuterio se separa del agua como D_2O por destilación fraccionada o electrólisis siendo aprovechable en cantidades de toneladas para su uso como moderador en reactores nucleares.

El hidrógeno molecular es un gas incoloro e inodoro (punto de cong., 20.28 K) virtualmente insoluble en el agua. Se prepara más facilmente por acción de ácidos diluidos sobre metales tales como Zn o Fe o por electrólisis del agua.

El hidrógeno industrial se obtiene haciendo pasar vapor de metano o de petróleos ligeros sobre un catalizador de níquel activado a unos 750° C. El proceso es complicado, pero la reacción principal es

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \qquad \Delta H = 205 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Esta va seguida por la reacción alternativa sobre catalizadores de hierro y cobre

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad \Delta H = -42\,kJ\,mol^{-1}$$

El CO_2 se separa agitando enérgicamente con una solución de K_2CO_3 desde la que se recobra. En la síntesis del amonicao (página 321), las pequeñas cantidades de CO y CO_2 que actúan como venenos se convierten catalíticamente en metano, que es inofensivo.

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$$

El hidrógeno no es excepcionalmente reactivo. Arde en el aire para formar agua y reacciona explosivamente con el oxígeno y los halógenos bajo ciertas condiciones. A altas temperaturas el gas reduce muchos óxidos, ya sea a óxidos inferiores o a metales. En presencia de catalizadores apropiados y a la temperatura ambiente reacciona con el N_2 para formar NH_3. Forma hidruros con los metales electropositivos y con la mayoría de los no metales.

En presencia de catalizadores convenientes, normalmente metales del grupo VIII o sus compuestos, una gran variedad de sustancias orgánicas e inorgánicas pueden reducirse por el hidrógeno. La disociación del hidrógeno es endotérmica en extremo, lo que explica en parte su baja reactividad a temperaturas no muy altas:

$$H_2 = 2H \qquad \Delta H^\circ = 434.1\ kJ\ mol^{-1}$$

9-2
El enlace en el hidrógeno

La química del hidrógeno depende principalmente de los tres procesos electrónicos estudiados en el capítulo 8, página!91, esto es 1) pérdida del electrón de valencia para dar H^+, 2) adquisición de un electrón para formar H^-, y 3) formación de un enlace covalente sencillo como en el CH_4.

No obstante, el hidrógeno posee unas características de enlace adicionales. La naturaleza del protón y la ausencia completa de cualquier apantallamiento de la carga nuclear por capas electrónicas permite otras formas de actividad química que, o bien son privativas del hidrógeno, o particularmente características de éste. Algunas de ellas, que se estudiarán con detalle a continuación son:

1. Formación de numerosos compuestos, con frecuencia no estequiométricos, con elementos metálicos. Generalmente se denominan hidruros pero no pueden considerarse como hidruros salinos sencillos (sección 9-6)

2. Formación de enlaces de hidrógeno puente en compuestos con deficiencia electrónica tales como (9-I) y complejos de metales de transición como (9-II).

```
H     H     H
 \   / \   /
  B     B
 /   \ /   \
H     H     H
```

9-I

```
[      O   O  O   O  ]-
       C  C   C  C
       | /    | /
OC—Cr—H—Cr—CO
    / |    / |
  OC  C  OC  C
      O      O       ]
```

9-II

El diborano, 9-I, y compuestos relacionados son el mejor ejemplo (capítulo 12) de enlaces puente. La naturaleza electrónica de este tipo de enlaces puente se estudió en el capítulo 3, página 76.

3. El enlace de hidrógeno, que es importante no sólo porque resulta esencial para la comprensión de una gran parte de la química del hidrógeno, sino también porque es uno de los ejemplos más exhaustivamente estudiados de atracción intermolecular. Los enlaces de hidrógeno dominan la química del agua, soluciones acuosas, disolventes hidroxílicos y especies que contienen OH generalmente y resultan de mucha importancia en sistemas biológicos, siendo los causantes, entre otras cosas, de la unión de las cadenas polipéptidas en las proteínas y los pares base de los ácidos nucléicos.

9-3
En enlace de hidrógeno

Cuando el hidrógeno se une a otro átomo, X, principalmente F, O, N o Cl, de modo que el enlace X-H sea bastante polar con el H llevando una carga parcial positiva, puede interaccionar con otro átomo negativo o rico en electrones, Y, para formar lo que se denomina un enlace de hidrógeno (enlace H), que se escribe así

X-H - Y

Aunque los detalles están sujetos a variación y controversia, en general se cree que los enlaces de hidrógeno típicos se deben principalmente a la atracción electrostática de H e Y. La distancia X-H llega a ser un poco más larga, pero este enlace permanece en esencia como uno normal de 2 electrones. La distancia H - -Y es mucho más larga en general que la de un enlace covalente normal H-Y.

En el caso de enlaces de hidrógeno muy fuertes, la distancia de X a Y se hace mucho más corta y las distancias X-H y Y-H se asemejan cada vez más hasta hacerse iguales. En estos casos existen, supuestamente, componentes covalentes y electrostáticos en ambos enlaces X-H y Y-H.

Las prueba experimental de la existencia del enlace de hidrógeno se obtuvo por vez primera comparando las propiedades físicas de los compuestos hidrogenados. Ejemplos clásicos son los altos puntos de ebullición aparentemente anormales del NH_3, H_2O y HF (*figura 9-1*) que suponen la asociación de estas moléculas en fase líquida. Otras propiedades tales como calores de vaporización suministran una prueba adicional de esta asociación. Aunque las propiedades físicas que indican asociación son todavía un recurso útil en la detección de enlace de hidrógeno, la evidencia más satisfactoria de su existencia en los sólidos se obtiene por estudios cristalográficos empleando difracción de rayos X o de neutrones y en sólidos, líquidos y disoluciones por espectros de infrarrojo o de resonancia magnética nuclear.

Una evidencia estructural de la existencia de enlaces de hidrógeno la proporcionan las distancias X a Y, que son más cortas cuando se da este enlace que lo que prevé el contacto de van der Waals. Por ejemplo, en el $NaHCO_3$ cristalino existen cuatro tipos de distancias O- -O entre iones HCO_3^-, cuyos valores son 3,12, 3,15, 3,19 y 2,55 Å. Las tres primeras son aproximadamente iguales al doble del radio de van de Waals del oxígeno, pero la última indica un enlace de hidrógeno O-H- -O. Cuando un grupo X-H participa en el enlace de hidrógeno, la banda de tensión X-H en el espectro de infrarrojo disminuye su frecuencia, se hace más ancha y aumenta su intensidad integrada. Estos cambios proporcionan un medio muy útil de estudiar el enlace H en disolución.

Las entalpias de los enlaces de hidrógeno son relativamente pequeñas en la mayoría de los casos: 20-30 kJ mol^{-1}, comparadas con las entalpias de los enlaces covalentes de 200 kJ mol^{-1} en adelante. No obstante, estos enlaces pueden tener un gran efecto en las propiedades y reactividad química de las sustancias en las que tienen lugar. Esto se manifiesta claramente en la *figura 9-1*, en la que el agua, por ejemplo, herviría a unos −100° C, en lugar de +100° C si los enlaces de hidrógeno no tuviesen una función importante. Obviamente la vida misma –como ya sabemos– depende de la existencia de enlaces de hidrógeno.

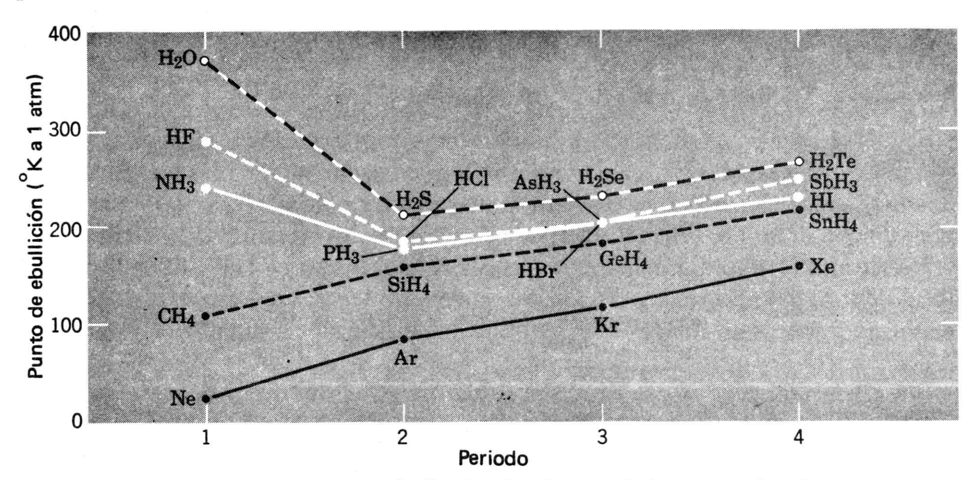


Figura 9-1 *Puntos de ebullición de algunos hidruros moleculares.*

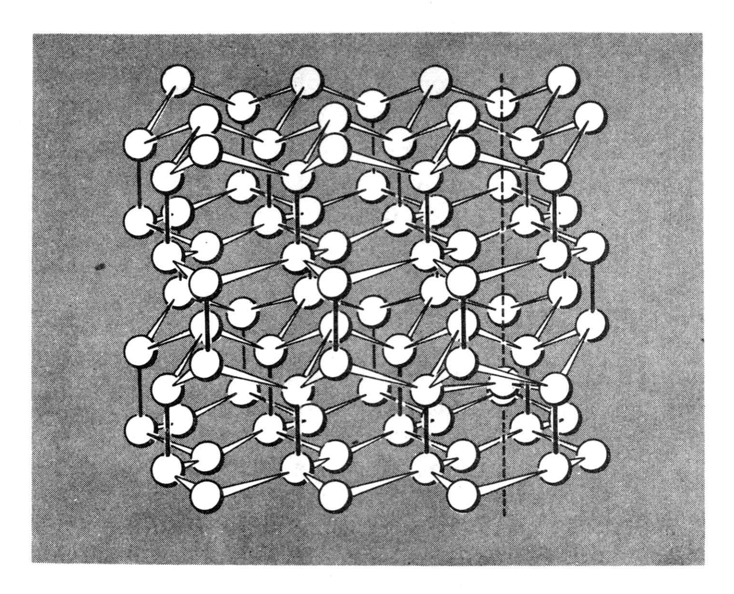


Figura 9-2 *Estructura del hielo I. Sólo se muestran los átomos de oxígeno. Las distancias* O - -O *son de* 2,75 Å.

9-4
Hielo y agua

La estructura del agua es muy importante, puesto que es el medio en el que tiene lugar una gran parte de la química, incluyendo la química de la vida. La estructura del hielo es interesante como una guía para el estudio de la estructura del agua. Existen nueve modificaciones conocidas del hielo, y la estabilidad de cada una depende de la temperatura y presión. El hielo formado en equilibrio con el agua a 0° C y 1 atmósfera se denomina hielo **I** y tiene la estructura que se muestra en la *figura 9-2.* Consiste en un ordenamiento indefinido de átomos de oxígeno, y cada uno de ellos está rodeado por otros cuatro, con enlaces de hidrógeno uniendo cada pareja.

La naturaleza estructural del agua líquida todavía se discute. La estructura no es de ordenación al azar como en los líquidos que constan de moléculas no polares y más o menos esféricas; en vez de ello, el agua está altamente estructurada debido a la persistencia de los enlaces de hidrógeno; incluso a 90° C, sólo un porcentaje pequeño de moléculas de agua parecen no unirse por enlace de hidrógeno. Sin embargo, existe un considerable desorden o disposición al azar de las moléculas, como corresponde a un líquido.

Según un modelo de fuerzas de atracción aunque no universalmente aceptado del agua líquida, el líquido consta en cualquier instante de un retículo imperfecto, muy similar al del hielo I pero diferente en que *a*) algunos intersticios contienen moléculas de agua que no sólo no pertenecen al retículo, sino que lo alteran; *b*) la estructura se presenta sólo en algunas zonas y no se prolonga en distancias grandes sin que se rompa; *c*) el corto margen de regiones ordenadas están desintegrándose y rehaciéndo-

se constantemente (son "cluster fluctuantes"); y *d*) la red está ligeramente expandida en comparación con el del hielo **I**. El hecho de que el agua tenga una densidad un poco más alta que el hielo **I** puede atribuirse a la presencia de bastantes moléculas de agua intersticial que compensen la expansión y el desorden de la estructura del hielo **I**. Este modelo del agua está apoyado por los estudios de dispersión de rayos X.

9-5
Hidratos y clatratos del agua

Los sólidos que se componen de moléculas de un compuesto junto con moléculas de agua se denominan *hidratos.* La mayoría contienen moléculas discretas de agua, ya unidas a cationes a través del átomo de oxígeno o enlazadas a aniones o átomos ricos en electrones mediante enlaces de hidrógeno, o ambos medios a la vez, como se muestra en la *figura 9-3.* En

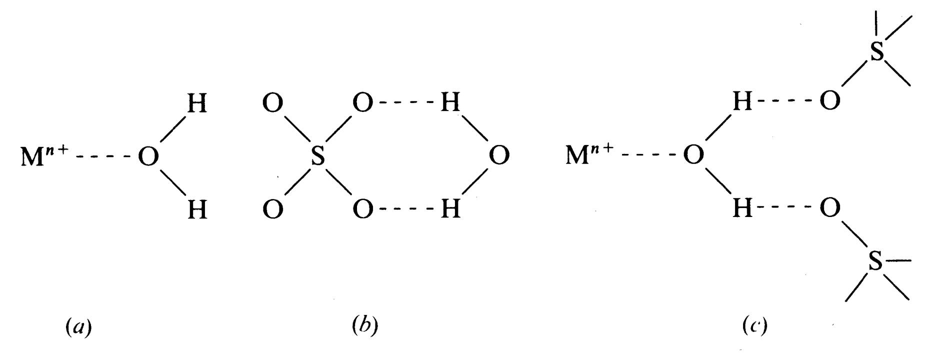


Figura 9-3 *Tres modos principales de unión de las moléculas de agua en los hidratos. (a) Mediante oxígeno a los cationes; (b) Por átomos de hidrógeno a un anión; (c) Por combinación de los dos modos anteriores.*

muchos casos cuando el hidrato se calienta a 100° C aproximadamente, puede eliminarse el agua quedando el compuesto *anhidro.* Sin embargo, existen muchos casos en los que, en lugar de ocurrir lo anterior, se elimina algo más que el agua. Por ejemplo, muchos cloruros hidratados eliminan HCl quedando un oxocloruro de carácter básico:

$$ScCl_3 \cdot 6H_2O \xrightarrow{\text{Calor}} ScOCl + 2HCl(g) + 5H_2O(g)$$

El agua forma también compuestos denominados *hidratos de gas* que son realmente un tipo de compuesto clatrato. Un clatrato (del latín clathratus que significa "rodeado o protegido por vallas o verjas") es una sustancia en la que un componente cristaliza en una estructura muy abierta que contiene huecos o túneles en los que pueden estar atrapados los átomos o moléculas pequeñas del segundo componente. Existen muchas sustancias diferentes al agua, por ejemplo, el *p*-quinol [$C_6H_4(OH)_2$], y la urea que pueden formar clatratos.

Existen dos estructuras comunes de hidratos de gas, ambas cúbicas. En una, la celda unidad contiene 46 moléculas de H_2O asociadas, de

manera que forman seis agrupaciones o "jaulas" de tamaño medio y dos pequeñas. Esta estructura se adopta cuando se utilizan átomos (Ar, Kr, Xe) o moléculas relativamente pequeñas (ej., Cl_2, SO_2, CH_3Cl) por lo general a presiones mayores de 1 atm para los gases. El llenado completo de sólo la mitad de los huecos o jaulas por átomos o moléculas, X, daría una composición $X \cdot 7.67\ H_2O$, mientras que el llenado completo de las ocho mallas de jaula daría como resultado $X \cdot 5.76\ H_2O$. En la práctica, se obtiene raras veces la ocupación completa de todos los huecos o jaulas de una o de ambas clases, por lo que estas fórmulas representan composiciones límite más bien que observadas; por ejemplo, la fórmula usual para el hidrato de cloro es $Cl_2 \cdot 7.30\ H_2O$. La segunda estructura, formada con frecuencia en presencia de moléculas mayores de sustancias líquidas (y por tanto llamada en ocasiones la estructura de hidrato líquido) como el cloroformo y el cloruro de etilo, tiene una celda unidad que contiene 136 moléculas de agua con ocho estructuras de jaula grandes y dieciséis más pequeñas. El efecto anestésico de sustancias como el cloroformo puede deberse a la formación de cristales de hidrato líquido en los tejidos del cerebro.

Una tercera clase importante de compuestos clatratos, sales hidratadas, se forma cuando cristalizan sales de tetraalquilamonio o sulfonio a partir de soluciones acuosas con un alto contenido de agua, por ejemplo, $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]C_6H_5CO_2 \cdot 39.5\ H_2O$ o $[(n\text{-}C_4H_9)_3S]F \cdot 20\ H_2O$. Las estructuras de estas sustancias son muy similares a las de hidratos de gases e hidrato líquido de manera general, aunque resultan diferentes en detalle. Estas estructuras constan de armazones construidos principalmente por moléculas de agua unidas por enlaces de hidrógeno, pero en apariencia incluyen también a aniones (ej., F^-) o partes de los aniones (ej., los átomos de O del ion benzoato). Los cationes y partes de los aniones (ej., la parte C_6H_5C del ion benzoato) ocupan cavidades de un modo incompleto y arbitrario.

9-6
Hidruros

Todos los compuestos del hidrógeno pueden denominarse hidruros, aunque este término se reserva mejor para aquellos casos que no son compuestos orgánicos ni ácidos. Como es de esperar, son de varias clases, como indica la *figura 9-4*.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti*	V*	Cr*	Mn*	Fe*	Co*	Ni*	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo*	Tc*	Ru*	Rh*	Pd*	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta*	W*	Re*	Os*	Ir*	Pt*	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac			U, Pu												
Hidruros salinos		Hidruros de metales de transición								Hidruros intermedios			Hidruros covalentes				

Figura 9-4 *Una clasificación de los hidruros. Los elementos con asterisco son elementos de transición en los que se conocen moléculas o iones complejos con enlaces* M-H.

Los elementos más electropositivos, metales alcalinos y metales alcalinotérreos mayores forman hidruros con carácter iónico considerable, llamado *hidruros salinos* (parecidos a sales). Puede considerarse que constan de cationes metálicos e iones H^-. Su naturaleza iónica se demuestra por los hechos de que conducen la corriente eléctrica exactamente por debajo de sus puntos de fusión o a la temperatura de estos últimos y, porque cuando se disuelven en haluros fundidos se desprende hidrógeno en el electrodo positivo. El radio iónico del H^- está situado entre el del F^- y el del Cl^-. Los hidruros de metales alcalinos, LiH a CsH, tienen todos estructura NaCl.

Los hidruros salinos se preparan por reacción directa de los metales con el hidrógeno a temperaturas de 300 a 700° C. Son bastante reactivos respecto al agua y aire (excepto en el caso del LiH). Todos son agentes reductores o hidrogenantes poderosos.

Entre los hidruros covalentes se encuentran muchos compuestos moleculares, incluyendo los compuestos H_2X del grupo VIB, los H_3X del grupo VB y los compuestos H_4X del grupo IVB, $LiAlH_4$ y los muchos compuestos hidrogenados formados por el boro, todos los cuales se estudian en capítulos próximos apropiados.

Los hidruros de metales de transición poseen propiedades muy diversas. Muchos se forman por acción directa del H_2 sobre los metales. Los más conocidos e importantes son los formados por los lantánidos, actínidos y elementos de los grupos IVA y VA. En su mayor parte se trata de sólidos negros no estequiométricos, cuyas composiciones típicas son $LaH_{2.87}$, $YbH_{2.55}$ $TiH_{1.7}$ y $ZrH_{1.9}$. El uranio forma un hidruro estequiométrico bien definido, UH_3, que es un reactivo útil en la preparación de otros compuestos de uranio.

Los hidruros lantánidos y actínidos parecen ser de naturaleza fundamentalmente iónica pero aún no se ha desarrollado una descripción detallada completamente satisfactoria de estos compuestos. Los hidruros de los grupos IVA y VA se conocen todavía menos.

Con respecto a los restantes metales de transición, únicamente el paladio y algunas de sus aleaciones parecen formar fases definidas de hidruro.

Cuestionario

A

1. ¿Cómo se denominan los tres isótopos del hidrógeno? ¿Cuáles son sus abundancias naturales aproximadas? ¿Cuál es radiactivo?
2. ¿Cuál es el uso principal a gran escala del D_2O?
3. ¿Qué es lo que explica la reactividad relativamente baja del hidrógeno elemental?
4. ¿Cuáles son los tres procesos electrónicos principales que rigen la formación de compuestos por el átomo de hidrógeno?
5. Cuando un enlace de hidrógeno se simboliza por X-H - -Y ¿qué representan las líneas continuas y discontinuas? ¿Qué distancia es la más corta?

6. ¿Cómo afecta la formación del enlace de hidrógeno a las propiedades del HF, H_2O y NH_3? ¿Con qué propiedades se las compara?
7. ¿Cuál es el margen usual de entalpias de un enlace de hidrógeno?
8. Describir las características principales de la estructura del hielo **I**. ¿En qué se cree que difiere la estructura del agua de aquella?
9. ¿Cuáles son los dos modos de enlace principales del agua en las sales hidratadas?
10. ¿Puede suponerse con seguridad que siempre que se caliente una sal hidratada a 100-120° C, se obtendrá la correspondiente sal anhidra?
11. ¿Cuál es la naturaleza verdadera del llamado hidrato de cloro, $Cl_2 \cdot 7.3\ H_2O$?
12. ¿Qué es un hidruro salino? ¿Qué elementos lo forman? ¿Por qué se cree que contienen cationes e iones H^-?

B

1. Se establece con frecuencia (por los químicos orgánicos) que el carbono forma más compuestos que cualquier otro elemento. Explicar por qué esto no puede ser cierto.
2. Sugerir un medio de preparar HD puro.
3. Se cree que los enlaces H más cortos llegan a ser simétricos. ¿Cómo debe modificarse la descripción convencional (X-H- -Y) de acuerdo con esta situación?
4. ¿Cuál enlace H sería más fuerte y por qué: S-H- -O o O-H- -S?
5. ¿Por qué unicamente los elementos más electropositivos forman hidruros salinos? (Razonar en términos de un ciclo de Born-Haber).

Capítulo 9
Guía de estudio

Lecturas complementarias

Evans, E. A., *Tritium and Its Compounds,* Butterworths, 1966.
Franks, F., ed., *Water, A Comprehensive Treatise,* Vol. 1, Plenium, 1972.
Libowitz, G. C., *The Solid State Chemistry of Binary Hydrides,* Benjamín, 1965.
Moore, R. A., ed., *Water and Aqueous Solutions: Structures, Thermodynamics and Transport Processes,* Wiley, 1972.
Pimentel, G. C. y McClellan, A. L., *The Hydrogen Bond,* Freeman, 1960.
Shaw, B. L., *Inorganic Hydrides,* Pergamon, 1967
Vinogradov, S. N., *Hydrogen Bonding,* Van Nostrand-Reinhold, 1971.
Wiberg, E. y Amberger, E., *Hydrides,* American Elsevier, 1971.

10

elementos del grupo IA: litio, sodio, potasio, rubidio y cesio

10-1 Introducción

El sodio y el potasio son abundantes en la litosfera (2.6 y 2.4% respectivamente), en la que existen vastos depósitos de sal común, NaCl, y de carnalita, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, resultantes de la evaporación de albuferas o lagos próximos al mar durante los tiempos geológicos. El Gran Lago Salino de Utah y el Mar Muerto de Israel son ejemplos de procesos de evaporación que tienen lugar en la actualidad. El Li, Rb y Cs son mucho menos abundantes y se presentan en algunos silicatos minerales.

El elemento francio posee únicamente isótopos de vida muy corta que se forman en las series de desintegración radioactiva natural o en los reactores nucleares. Los estudios de trazas muestran que el ion se comporta como cabe esperar de la posición del Fr en el grupo I.

El sodio y sus compuestos son muy importantes. El metal, como aleación Na-Pb, se utiliza para la síntesis de tetraalquilos de plomo (sección 29-9) y en otros usos industriales. El hidróxido, carbonato, sulfato, tripolifosfato y silicato sódicos, están entre los primeros 50 productos químicos industriales, con una producción en EE.UU. durante 1972 comprendida entre una y diez millones de toneladas de cada uno. Las sales potásicas, usualmente como sulfatos, se utilizan como fertilizantes. El uso principal del litio es como metal en la síntesis de los alquilos de litio (sección 29-3).

El Na^+ y el K^+ son de importancia fisiológica en animales y plantas; las células pueden distinguir entre Na^+ y K^+ probablemente por algún tipo de complejo mecanismo. Las sales de litio se utilizan en el tratamiento de ciertos desórdenes mentales.

En la tabla 8-1, página 224, se dieron algunas propiedades de los elementos. Las bajas entalpias de ionización y el hecho de que los iones M^+ resultantes sean esféricos y de baja polarizabilidad produce una química de iones +1. Las altas entalpias de segunda ionización impiden la

formación de iones +2. A pesar de la naturaleza esencialmente iónica de los compuestos del grupo I, puede tener lugar algún grado de enlace covalente. Por ejemplo, las moléculas diatómicas de los elementos, como Na_2, son covalentes. En algún quelato y en compuestos de tipo orgánico los enlaces M-O, M-N y M-C tienen naturaleza un poco covalente. La mayor tendencia a la covalencia se presenta en el caso del ion con el mayor poder polarizante, es decir, el Li^+. La relación carga/radio para el Li^+, que es similar a la que se obtuvo para el Mg^{2+}, explica las analogías en su química, en la que el Li^+ se diferencia de los miembros restantes (véase más adelante).

Algunos otros iones que poseen carga +1 y radio similar a los de los alcalinos pueden tener propiedades similares. Los más importantes son:

1. Iones amonio y amonio sustituidos. Las solubilidades y las estructuras cristalinas de las sales de NH_4^+ recuerdan las de K^+.
2. El ion Tl^+ puede parecerse al Rb^+ o Ag^+; su radio iónico es similar al de Rb^+ pero es más polarizable.
3. Iones complejos +1 esféricos tales como $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Co^+$ (capítulo 29).

10-2
Preparación y propiedades de los elementos

El Li y Na se obtienen por electrólisis de sales fundidas o de eutécticos de bajo punto de fusión, tales como $CaCl_2$ + NaCl. Debido a sus puntos de fusión bajos y a su rápida vaporización, el K, Rb y Cs no pueden obtenerse fácilmente por electrólisis, sino por tratamiento de cloruros fundidos por vapor de Na. Los metales se purifican por destilación. El Li, Na, y Rb tienen un aspecto plateado, pero el Cs es de un tono amarillo-dorado. Las energías de enlace en las redes metálicas de empaquetamiento compacto son relativamente débiles debido a la existencia de un único electrón de valencia por átomo metálico. En consecuencia, los metales son muy blandos con bajos puntos de fusión. La aleación Na-K con 77.2% de K tiene un punto de fusión de −12.3° C.

El Li, Na o K pueden dispersarse en estado fundido sobre diversos soportes sólidos como Na_2CO_3, Kieselgur y otros. Se emplean como catalizadores en diversas reacciones de los alquenos, sobre todo en la dimerización del propeno a 4-metil-1-penteno. Las dispersiones en hidrocarburos se obtienen por agitación a alta velocidad de una suspensión del metal fundido. Estas dispersiones pueden verterse al aire y reaccionan con el agua con efervescencia. Pueden utilizarse en aquellos casos en que los trozos o cortaduras de sodio reaccionarían muy lentamente.

Estos metales son muy electropositivos (tablas 8-1, página 224) y reaccionan directamente con la mayoría de los elementos restantes y con muchos compuestos mediante calentamiento. Normalmente, el Li es el menos reactivo y el Cs, el de mayor reactividad.

El Li se ataca sólo lentamente por el agua a 25° C y no sustituye al hidrógeno débilmente ácido del $C_6H_5C \equiv CH$, mientras que los otros sí lo hacen. Sin embargo, el Li es el único que reacciona con N_2, lentamente a 25° C pero rápidamente a 400° C, formando un nitruro cristalino rojo rubí, Li_3N. Lo mismo que el Mg, que forma Mg_3N_2, el litio puede utilizarse para absorber N_2.

Con el agua, el Na reacciona muy fuerte, el K se inflama y el Rb y Cs reaccionan en forma explosiva; grandes trozos de Na también pueden reaccionar explosivamente. El Li, Na y K pueden manejarse al aire aunque se empañan rápidamente. Los restantes deben manejarse sumergidos en argón.

La reacción con el O_2 pone de manifiesto una diferencia fundamental atribuible al tamaño catiónico. En el aire u O_2 a 1 atm los metales arden. El Li forma solamente Li_2O con trazas de Li_2O_2. El sodio forma normalmente el peróxido, Na_2O_2, pero bajo presión y calor toma después O_2 y forma el superóxido, NaO_2. El K, Rb y Cs forman los superóxidos MO_2. Como se explicó en la sección 4-6, el aumento de estabilidad de los per y superóxidos cuando se incrementa el tamaño de los iones alcalinos, es un ejemplo típico de la estabilización de los aniones mayores por cationes más grandes mediante efectos de energía reticular.

Los metales reaccionan con la alcoholes formando alcóxidos y el Na o el K en C_2H_5OH o *t*-butanol se emplea comúnmente en química orgánica como agente reductor y como fuente de iones nucleofílicos OR^-.

El sodio y los metales restantes se disuelven muy fuertemente en el mercurio. La amalgama de sodio (Na/Hg) es un líquido si contiene un porcentaje bajo de sodio pero es un sólido en caso contrario. Es un agente reductor útil y puede utilizarse en soluciones acuosas.

10-3
Disoluciones de metales en amoniaco líquido y en otros disolventes

Los metales de grupo I y, en menor extensión, Ca, Sr, Ba, Eu e Yb, son solubles en amoniaco dando disoluciones de color azul cuando están diluidas. Estas disoluciones conducen la electricidad siendo el principal transportador de corriente el electrón solvatado. Mientras que el tiempo de vida del electrón en el agua es muy corto, en amoniaco líquido muy puro puede ser muy largo (menos del 1% de descomposición por día).

En *disoluciones diluidas,* las especies principales son los iones metálicos, M^+, y los electrones, ambos solvatados. La amplia absorción de aproximadamente 15.000 Å que explica el color azul común se debe a los electrones solvatados. Estudios de resonancia magnética y de spín electrónico muestran la presencia de electrones individuales, pero el decrecimiento del paramagnetismo con el aumento de la concentración sugiere que los electrones pueden asociarse para formar pares electrónicos diamagnéticos. Aunque puede haber otros equilibrios, los datos pueden estar de acuerdo con los equilibrios:

$$\text{Na(s)(disperso)} \rightleftharpoons \text{Na (en disolución)} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + e$$

$$2e \rightleftharpoons e_2$$

En los modelos más satisfactorios del electrón solvatado se supone que el electrón no está localizado sino "extendido" a lo largo de un gran volumen, de modo que las moléculas que lo rodean experimentan polarización electrónica y de orientación. El electrón está atrapado en el campo de polarización resultante y la repulsión entre el electrón y los electrones de las moléculas del disolvente produce la formación de una cavidad dentro de la cual la probabilidad de encontrar al electrón es la más elevada. En el amoniaco, se calcula que dicha cavidad tiene un diámetro de 3.0 a 3.4 Å aproximadamente; este concepto de cavidad está basado en el hecho de que las disoluciones poseen una densidad mucho menor que el disolvente puro, es decir, que ocupan un volumen mucho mayor que el que cabría esperar de la suma de los volúmenes del metal y del disolvente.

Cuando aumenta la concentración de metal se forman clusters de ion metálico. A concentración superior a 3 *M* las disoluciones adquieren un color similar al del cobre y poseen brillo metálico. Sus propiedades físicas, así como sus conductividades eléctricas muy grandes se parecen a las de los metales líquidos.

Los metales también son solubles en diversos grados en otras aminas, hexametilfosforamida, $OP(NMe_2)_3$, y en éteres tales como el tetrahidrofurano o diglima, dando disoluciones azules.

Las disoluciones amoniacales y de aminas se utilizan mucho en síntesis orgánica e inorgánica. El litio en metilamina o estilendiamina puede reducir anillos aromáticos a monoolefinas cíclicas. El sodio en amoniaco es el que se ha utilizado más. Esta disolución es moderadamente estable pero la reacción

$$\text{Na} + \text{NH}_3\text{(l)} = \text{NaNH}_2 + \tfrac{1}{2}\text{H}_2$$

puede tener lugar fotoquímicamente, siendo catalizada por sales de metales de transición. La amida sódica se prepara tratando Na con amoniaco en presencia de trazas de cloruro férrico. Las aminas reaccionan en forma similar:

$$\text{Li(s)} + \text{CH}_3\text{NH}_2\text{(l)} \xrightarrow{50\text{–}60^\circ} \text{LiNHCH}_3\text{(s)} + \tfrac{1}{2}\text{H}_2$$

Las *dialquilamidas de litio* se emplean para formar compuestos con enlaces $M - NR_2$ (sección 24-7).

En el caso de las amidas de K, Rb y Cs, la reacción

$$e^- + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_2^- + \tfrac{1}{2}\text{H}_2 \qquad K = 5 \times 10^4$$

es reversible, pero en el de $LiNH_2$ y $NaNH_2$ que son insolubles en amoniaco, tenemos, por ejemplo,

$$\text{Na}^+\text{(am)} + e^-\text{(am)} + \text{NH}_3\text{(l)} = \text{NaNH}_2\text{(s)} + \tfrac{1}{2}\text{H}_2 \qquad K = 3 \times 10^9$$

COMPUESTOS DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO I

10-4
Compuestos binarios

Los metales reaccionan directamente con la mayoría de los elementos restantes para formar compuestos binarios, o aleaciones. Muchos de éstos se describen bajo el elemento apropiado. Los más importantes son los óxidos, que se obtienen por combustión. Dichos compuestos se hidrolizan fácilmente en el agua:

$$M_2O + H_2O = 2M^+ + 2OH^-$$

$$M_2O_2 + 2H_2O = 2M^+ + 2OH^- + H_2O_2$$

$$2MO_2 + 2H_2O = O_2 + 2M^+ + 2OH^- + H_2O_2$$

10-5
Hidróxidos

Estos compuestos son sólidos blancos, cristalinos y muy delicuescentes; NaOH (pf 318° C) y KOH (pf 360° C). Los sólidos y sus soluciones acuosas absorben CO_2 de la atmósfera. Se disuelven espontáneamente en el agua y en los alcoholes de manera exotérmica y se utilizan siempre que se requieren álcalis fuertes.

10-6
Sales iónicas

Virtualmente, se conocen sales de todos los ácidos; usualmente son compuestos sólidos incoloros, cristalinos e iónicos. Excepto en aquellos casos en que los defectos inducidos en la red, por ejemplo, por radiación, puedan originar *centros de color* mediante electrones atrapados en huecos (ej., las disoluciones amoniacales anteriores), el color se debe a los aniones coloreados.

Las propiedades de algunos *compuestos de litio* se diferencian de las de los compuestos de los restantes elementos del grupo I pero semejan las de los compuestos de Mg^{2+}. Como se explicó en la sección 4-6 (página 114), muchas de estas propiedades anómalas se deben al tamaño muy pequeño del Li^+ y a su efecto sobre las energías reticulares. Además de los ejemplos citados aquí, conocemos que el LiH es estable hasta aproximadamente 900° C mientras que el NaH descompone a 350° C. El Li_3N es estable mientras que el Na_3N no existe a 25° C. El hidróxido de litio se descompone cuando se calienta al rojo a Li_2O, mientras que los hidróxidos restantes MOH subliman sin transformarse; el LiOH también es mucho menos soluble que los hidróxidos restantes. El carbonato, Li_2CO_3, es menos estable térmicamente con respecto a Li_2O y CO_2 que los carbona-

tos metálicos alcalinos restantes. Las solubilidades de las sales de Li^+ se parecen a las de Mg^{2+}. Así, el LiF es escasamente soluble (0.27g/100 g H_2O a 18° C) y se precipita a partir de disoluciones amoniacales de NH_4F; los compuestos LiCl, LiBr, LiI y especialmente el $LiClO_4$ son solubles en etanol, acetona y etilacetato; el LiCl es soluble en piridina.

Las sales de los metales alcalinos se caracterizan generalmente por sus altos puntos de fusión, por la conductividad eléctrica de los fundidos y por su fácil solubilidad en el agua. Se hidratan raras veces cuando los aniones son pequeños, como en los haluros, debido a que las energías de hidratación de los iones son insuficientes para compensar la energía requerida para expandir la red. El ion Li^+ posee una gran energía de hidratación y con frecuencia resulta hidratado en sus sales sódicas cuando las mismas sales de los otros metales alcalinos no lo son, $LiClO_4 \cdot 3H_2O$. En el caso de sales de ácidos *fuertes,* la sal de Li es generalmente la más soluble en agua de las de los metales alcalinos, mientras que en las sales de ácidos *débiles,* las de Li son usualmente *menos* solubles que las de los elementos restantes.

Existen pocas *reacciones de precipitación* importantes de los iones. Un ejemplo es la precipitación con disoluciones metanólicas de sales de 4,4'-diaminodifenilmetano (L) de Li y Na, por ejemplo, NaL_3Cl. En general, mientras más grande es el ion M^+ son más numerosas sus sales insolubles. Así, el Na tiene pocas sales insolubles; los acetatos mixtos Na-Zn y Na-Mg de uranilo [ej., $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$], que pueden precipitarse casi cuantitativamente a partir de disoluciones diluidas de ácido acético, son útiles para análisis. Las sales de los iones más pesados, K^+, Rb^+ y Cs^+ con grandes aniones como ClO_4^-, $PtCl_6^{2-}$, $CO(NO_2)_6^{3-}$ y $B(C_6H_5)_4^-$ son relativamente insolubles y constituyen la base para análisis gravimétricos.

10-7
Solvatación y complejación de los cationes alcalinos

En estos cationes, como en los restantes, la solvatación puede considerarse desde dos puntos de vista. En primer lugar, existe la capa de hidratación primaria, que es el número de moléculas de disolvente directamente coordinadas, y en segundo término existe el número de solvatación, que es el número total de moléculas de disolvente sobre el que el ion ejerce una gran influencia de restricción. La más importante es la capa de hidratación primaria.

En el caso del Li^+ se observa una capa de hidratación primaria de cuatro moléculas H_2O tetraédricamente dispuestas, en varias sales cristalinas, y probablemente tiene lugar también en disolución. Los iones Na^+ y K^+ también pueden tener hidratación primaria de cuarto orden; el Rb^+ y Cs^+ coordinan probablemente $6H_2O$. No obstante, las fuerzas electrostáticas operan más allá de la esfera de hidratación primaria, enlazándose capas adicionales de moléculas de agua. La extensión de esta hidratación secundaria parece variar *inversamente* con el tamaño del catión aislado. Así,

cuando los *radios cristalinos aumentan,* los números de hidratación totales, los radios hidratados y las energías de hidratación *decrecen.* Cuando decrecen los radios hidratados, las movilidades iónicas aumentan. Estas tendencias pueden observarse en los datos de la tabla 10-1.

Tabla 10-1 *Datos sobre la hidratación de los iones del grupo I en disolución acuosa*

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Radios de pauling,[a] Å	0.60	0.96	1.33	1.48	1.69
Radios (aproxim.) hidratados, Å	3.40	2.76	2.32	2.28	2.28
Números aproximados de hidratación[b]	25.3	16.6	10.5	10.0	9.9
Energías de hidratación, kJ mol^{-1}	519	406	322	293	264
Movilidades iónicas (a dil. ∞, 18° C)	33.5	43.5	64.6	67.5	68

[a] De la tabla 4-2, página 113.
[b] A partir de los datos de transferencia.

Las tendencias anteriores tienen una importante función en el comportamiento de los iones alcalinos en los materiales de intercambio iónico y en su paso a través de las paredes de las células y otras membranas biológicas aunque, sin duda, otros factores diferentes al tamaño y a los números de hidratación son también importantes. En una resina de intercambio catiónico, dos cationes rivalizan por unirse a posiciones aniónicas como en el equilibrio:

$$A^+(aq) + [B^+R^-](s) = B^+(aq) + [A^+R^-](s)$$

donde R representa la resina y A^+ y B^+ los cationes. Tal equilibrio puede medirse con bastante precisión y, en general, el orden de preferencia de los cationes alcalinos es $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ aunque a veces se presenta algún comportamiento irregular. El orden usual puede explicarse si suponemos que la fuerza de enlace es básicamente electrostática y que bajo condiciones ordinarias los iones situados dentro del lecho acuoso de la resina se hidratan aproximadamente como cuando están fuera de él. De este modo, el ión que posee el radio hidratado más pequeño (que es el de radio "desnudo" mayor) será capaz de aproximarse más cerca a la posición negativa de unión y por lo tanto quedará retenido más fuertemente, de acuerdo con la ley de Coulomb.

Los éteres, poliéteres y especialmente los poliéteres cíclicos son particularmente apropiados para solvatar al Na^+ y a los restantes iones alcalinos. Como ejemplos se tienen el tetrahidrofurano, los disolventes "glima", que son poliéteres lineales, por ejemplo, $CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_3$, y los *"éteres corona"* macrocíclicos como el ciclohexil-18-corona-6, (10-I). En el caso de este éter, las constantes de enlace aumentan en el orden $Li^+ < Na^+, Cs^+ < Rb^+ < K^+$.

Los *criptatos* son agentes aún más potentes y selectivos de unión a

iones alcalinos (y otros) que se diferencian de los éteres corona de dos maneras. En primer lugar, incorporan nitrógeno y átomos de oxígeno. En segundo, son policíclicos y, por lo tanto, capaces de rodear al ion metálico. Uno de los criptados es (10-II), la *figura. 10-1* muestra la estructura de

10-I   10-II

un complejo representativo. Los criptatos también complejan muy efectivamente a los iones del grupo IIA, y por ejemplo, pueden hacer soluble el $BaSO_4$.

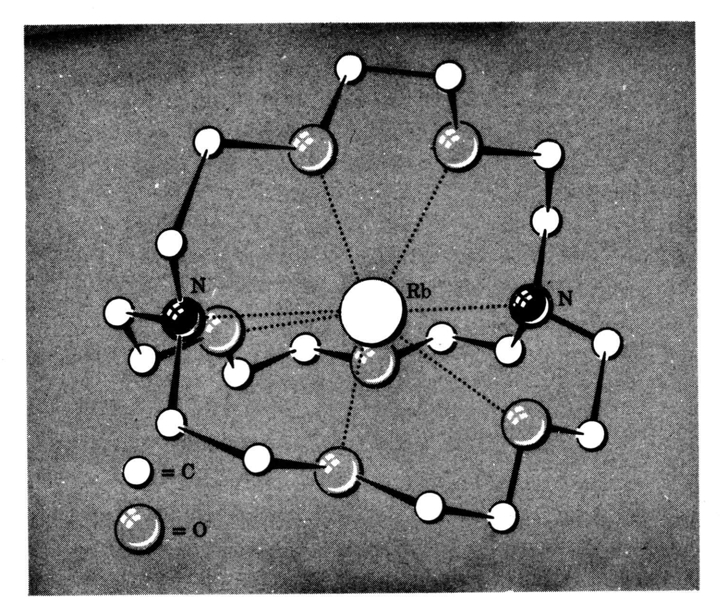


Figura 10-1 *Estructura del catión en la sal* $[RbC_{18}H_{36}N_2O_6]SCN \cdot N_2O$. [*Reproducida con permiso de Chem. in Britain, M. R. Truter, 1971, 203.*]

Cuestionario

A

1. ¿Por qué los metales alcalinos son blandos y volátiles?
2. ¿Por qué son muy electropositivos?

3. Escribir la estructura electrónica del francio.
4. ¿Por qué son bajas las primeras energías de ionización de los átomos del grupo IA?
5. ¿Por qué aumenta la reactividad química de los metales desde el Li al Cs?
6. ¿Cuáles otros iones tienen propiedades similares a los iones de los metales alcalinos?
7. ¿Cómo se diferencia la razón carga-radio del Li^+ de las de los restantes iones del grupo I? Relacionar algunas consecuencias de esta diferencia.
8. ¿Cómo varían la reactividad y la naturaleza de los productos a partir del Li al Cs cuando los metales alcalinos reaccionan con el oxígeno?
9. ¿Cuál es la naturaleza de las soluciones de metales alcalinos en amoniaco líquido? ¿Cuál es la reacción principal por la que se descomponen?
10. ¿Cómo se obtiene el hidruro de litio? ¿Por qué es más estable que el NaH?
11. Dibujar las estructuras cristalinas del NaCl y CsCl ¿Por qué son diferentes?
12. ¿Por qué el peróxido de sodio es un agente oxidante útil en solución acuosa?
13. ¿Cuál es el orden de elución de los iones M^+ a partir de una columna de resina de intercambio catiónico?
14. ¿Por qué el LiF es casi insoluble en agua mientras que el LiCl es soluble no sólo en agua sino en acetona?
15. ¿Qué es a) un éter corona, b) un criptato?
16. ¿Por qué se hidratan comúnmente las sales de litio mientras que las de los restantes elementos alcalinos son normalmente anhidras?
17. ¿Cómo se extinguiría un fuego de sodio en el laboratorio?
18. ¿Contienen dímeros los vapores de KOH?
19. ¿Cómo están relacionados los tamaños de los iones alcalinos hidratados con los radios cristalográficos de los iones? ¿Cómo se refleja esto en su comportamiento en las columnas de intercambio iónico?

B

1. Los vapores de los metales contienen un 1% de moléculas diatómicas. Analizar el enlace en tales moléculas. ¿Por qué decrecen sus energías de disociación cuando *Z* aumenta?
2. El KOH anhidro en tetrahidrofurano es una de las bases conocidas más fuertes y desprotonará a los ácidos muy débiles. ¿Por qué?
3. Elaborar un modelo apropiado de mecanismo y dar algunos detalles de cómo se prepararía la amida sódica a partir de Na y NH_3.
4. ¿Por qué la constante de estabilidad del complejo 1:1 entre el K^+ y el

$$N(CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2)_3N$$

es mucho mayor que los valores correspondientes a los otros iones M^+?
5. ¿Por qué los éteres como el tetrahidrofurano se emplean mucho en reacciones del sodio con sustancias orgánicas, carbonilos metálicos, etc.?
6. ¿Por qué existe poca variación en los potenciales normales para $M^+(aq) + e = M(s)$ en los elementos del grupo I?
7. ¿Qué ocurriría si se electrolizara cloruro de tetraetilamonio en las mismas condiciones que el NaCl en disolución acuosa y en estado fundido?
8. ¿Qué ocurre cuando se disuelven cantidades crecientes de sodio en amoniaco líquido? Explicar el fenómeno.

Capítulo 10
Guía de estudio

Lecturas complementarias

Advances in Chemistry Series, No. 130. *Polyamine Chelated Alkali Metal Compounds,* American Chemical Society, 1974.

The Alkali Metals, Spec. Publ. No. 22, The Chemical Society, Londres, 1967. Jolly, W.L., *Metal-Ammonia Solutions,* Dowden, Hutchinson, y Ross, 1972. Jortner, J. y Kestner, N.R., eds., *Electrons in Liquids; The Nature of Metal Ammonia Solutions,* Springer Verlag, 1973.

Kapoor, P.N. y Mehrotra, R.C., "Coordination Compounds of the Alkali and Alkaline Earth Elements with Covalent Characteristics", *Coord. Chem. Revs., 14, 1* (1974).

Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. II. Suplemento 2, Li, Na(1961); Suplemento 3, K, Rb, Cs, Fr (1963). Longmans Green.

11

elementos del grupo IIA: berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario y radio

11-1
Introducción

El berilio se presenta en el mineral *berilo,* $Be_3Al_2(SiO_3)_6$. Los compuestos de berilio son muy tóxicos, en especial cuando se inhalan, puesto que destruyen el tejido pulmonar en la misma manera que la silicosis de los mineros; deben manejarse con gran cuidado. El elemento posee muy poca importancia técnica.

El magnesio, Ca, Sr y Ba están ampliamente distribuidos en los minerales y en el mar. Existen grandes depósitos de caliza, $CaCO_3$, dolomita, $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, y carnalita, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Menos abundantes son la estroncianita, $SrSO_4$, y las baritas, $BaSO_4$. Todos los isótopos del radio son radiactivos. El ^{222}Ra, α, 1600 años, que se forma en las series de desintegración del ^{238}U, fue aislado por primera vez por Pierre y Marie Curie a partir de la mena de uranio, pechblenda, y se obtuvo a partir de las disoluciones por coprecipitación con $BaSO_4$ y posterior fraccionamiento de los nitratos cristalizados. Su empleo en la terapia del cáncer ha sido sustituida por otras formas de radiación.

En el capítulo 8, página 224 se dieron las posiciones de los elementos del grupo IIA y de los elementos similares del grupo IIB (Zn, Cd, Hg) en la tabla periódica y algunas de sus propiedades.

Los radios atómicos son más pequeños que los del grupo Li-Cs como resultado del aumento de la carga nuclear (véase tabla 4-2). El número de electrones enlazantes en los metales es ahora dos, de manera que éstos tienen altos puntos de fusión y ebullición y densidades más grandes. Las entalpias de ionización son mayores que las de los átomos del grupo IA y sus entalpias de vaporización son más altas. No obstante, las altas energías reticulares y de hidratación de los iones M^{2+} compensan estos incrementos. Por lo tanto, los metales son electropositivos con reactividades químicas y grandes potenciales electródicos normales. Cálculos mediante el ciclo de Born-Haber muestran que los compuestos MX serán inestables en el sentido de que las reacciones siguientes tendrán entalpias negativas muy altas:

$$2MX = M + MX_2$$

Sin embargo, en la solución anódica de Mg hay evidencia de la formación transitoria de iones Mg^+

En el caso del berilio, su radio atómico excepcionalmente pequeño y sus altas entalpias de ionización y sublimación dan como resultado que las energías reticulares y de hidratación sean insuficientes para que se logre una separación de carga completa. Así, incluso el BeF_2 y el BeO muestran evidencia de tener carácter covalente siendo bastante estables los compuestos covalentes con enlaces a carbonos. En los dos casos señalados el Be se parece al Zn. Observese que la formación de dos enlaces covalentes requiere la promoción desde la configuración $2s^2$ a la $2s2p$. Las moléculas de BeX_2 serán lineales pero ya que tales moléculas poseen una coordinación no saturada, sólo existirán en fase gaseosa. En fases condensadas, la coordinación de orden cuatro se logra mediante:

1. Polimerización para formar cadenas con grupos puentes como en $(BeF_2)_n$, $(BeCl_2)_n$ o $(Be(CH_3)_2)_n$, *figura. 11-1.*

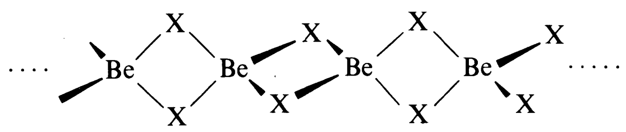


Figura 11-1 *Estructura de cadena indefinida de compuestos* BeX_2 , X = F , C1 ,Ch *en la que cada átomo de Be alcanza un número de coordinación cuatro.*

2. Formación de una red covalente como en el BeO o BeS que poseen estructuras tipo wurtzita (ZnO) o blenda de zinc (ZnS) (véase la *figura . 4-1,* página 107).

3. Interacción de BeX_2 como un ácido Lewis con disolventes para formar compuestos tetracoordinados como $BeCl_2(OEt_2)_2$.

4. Interacción de BeX_2 con aniones para formar especies aniónicas como $BeF_4{}^{2-}$.

El catión $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ tiene sus moléculas de agua muy fuertemente unidas pero debido a su alta carga y pequeño tamaño, la disociación de protones se produce fácilmente.

El segundo miembro del grupo IIA, magnesio, posee un comportamiento intermedio entre el berilio y los restantes elementos del grupo cuya química tiene una naturaleza casi completamente iónica. El ion Mg^{2+} tiene una alta capacidad de polarización y posee una tendencia decidida hacia un comportamiento no iónico. El magnesio forma enlaces con el carbono fácilmente (capítulo 29). De la misma manera al $Be(OH)_2$, el $Mg(OH)_2$ es muy poco soluble en agua, mientras que los hidróxidos restantes son solubles en agua y muy básicos.

El Ca, Sr, Ba y Ra forman un grupo muy homogéneo en el que las propiedades físicas y químicas varían sistemáticamente al aumentar el tamaño. Ejemplos son los incrementos desde el Ca al Ra de *a*) la naturaleza electropositiva del metal – v., E°, tabla 8-2, página 225, *b*) las energías de hidratación de las sales, *c*) la insolubilidad de la mayoría de las sales,

especialmente los sulfatos y *d*) las estabilidades térmicas de los carbonatos y nitratos. Al igual que en el grupo I, los cationes mayores pueden estabilizar aniones grandes como $O_2{}^{2-}$, $O_2{}^{-}$ y $I_3{}^{-}$ (véase la sección 4-6).

Debido a sus semejanzas en carga y radio, los iones + 2 de los lantánidos (sección 26-5) se parecen a los iones de Sr-Ra. Así, el europio, que forma un sulfato insoluble, $EuSO_4$, se presenta a veces en los minerales del grupo II.

BERILIO

11-2
El elemento y sus compuestos

El *metal,* obtenido por reducción del $BeCl_2$ por Ca o Mg, es muy ligero y se ha empleado para "ventanas" en aparatos de rayos-X. La absorción de la radiación electromagnética depende de la densidad electrónica de la materia y el Be tiene el poder obturador menor por unidad de grosor de masa de cualquier material de construcción.

El metal o el hidróxido se disuelven en las bases fuertes formando el ion berilato, $[Be(OH)_4]^{2-}$, comportamiento comparable al de Al y $Al(OH)_3$. En soluciones muy ácidas y no complejantes, el aquaión es $[Be(OH_2)_4]^{2+}$. Las disoluciones de las sales de Be son ácidas debido a la hidrólisis, donde la reacción inicial

$$[Be(H_2O)_4]^{2+} = [Be(H_2O)_3OH]^{+} + H^{+}$$

va seguida por reacciones de polimerización posteriores. En soluciones de fluoruro se forma el ion $[BeF_4]^{2+}$. Este ion tetraédrico se comporta en los cristales de forma muy parecida al $SO_4{}^{2-}$; así, los compuestos $PbBeF_4$ y $PbSO_4$ tienen estructuras y solubilidades parecidas.

El cloruro de berilio forma largas cadenas (página 257)en el cristal y este compuesto y el metilo similar $[Be(CH_3)_2]_n$ se unen a moléculas donantes para dar complejos tales como $BeCl_2(OR_2)_2$. Este comportamiento de ácido Lewis es típico también de los haluros y alquilos de Mg, Zn y Al.

La inhalación de berilio o de sus compuestos puede producir enfermedades respiratorias serias y los compuestos solubles pueden causar dermatitis por contacto con la piel. Deben tomarse precauciones apropiadas para el manejo del elemento y de sus compuestos.

MAGNESIO, CALCIO, ESTRONCIO, BARIO Y RADIO

11-3
Los elementos y sus propiedades

Magnesio. El magnesio se obtiene por procedimientos diversos. Las fuentes importantes son la roca dolomita y el agua del mar que contiene 0,13% de

Mg. Primero se calcina la dolomita para dar una mezcla de CaO/MgO a partir de la que puede separarse el calcio por intercambio iónico usando agua de mar. El equilibrio es favorable debido a que la solubilidad del $Mg(OH)_2$ es menor que la del $Ca(OH)_2$:

$$Ca(OH)_2 \cdot Mg(OH)_2 + Mg^{2+} \longrightarrow 2Mg(OH)_2 + Ca^{2+}$$

Los procesos más importantes para obtener el metal son: *a*) electrólisis de mezclas de haluros fundidos (ej., $MgCl_2$ + $CaCl_2$ + NaCl) de las que se deposita el metal menos electropositivo, Mg, y *b*) reducción del MgO o de la dolomita calcinada (MgO•CaO). La última se calienta con ferrosilicio:

$$CaO \cdot MgO + FeSi = Mg + \text{silicatos de Ca y Fe}$$

y el Mg se destila. El MgO puede calentarse con cok a 2000° C y el metal se deposita por enfriamiento rápido del equilibrio de alta temperatura situado en la parte derecha:

$$MgO + C \rightleftharpoons Mg + CO$$

El magnesio es blanco grisáceo y posee una película superficial protectora de óxido. De este modo no se ataca por el agua a pesar del potencial favorable, a menos que se encuentre amalgamado. Sin embargo, es fácilmente soluble en ácidos diluidos. Se emplea en aleaciones ligeras para la construcción, y para la preparación de reactivos de Grignard (capítulo 29) por interacciones con haluros de alquilo o arilo en disolución etérea. Es un elemento esencial para la vida porque se presenta en la clorofila (véase capítulo 31).

Calcio. El Ca, Sr y Ba se obtienen sólo en escala relativamente pequeña por reducción de los haluros con Na. Son blandos y de apariencia plateada y se parecen al Na en sus reactividades aunque son un poco menos reactivos. El calcio se emplea para reducir los haluros de los lantánidos y actínidos a metales y para la preparación de CaH_2, un agente reductor útil.

11-4
Compuestos binarios

Los óxidos, MO, se obtienen por combustión de los carbonatos; el CaO se obtiene en grandes cantidades para cemento.

El óxido de magnesio es relativamente inerte, especialmente después de su ignición a altas temperaturas, pero los óxidos restantes reaccionan con H_2O, desprendiendo calor, para formar los hidróxidos. Estos últimos absorben CO_2 del aire. El hidróxido de magnesio es insoluble en el agua ($\sim 1 \times 10^{-4}$ g/l a 20° C) y pueden precipitarse a partir de soluciones de Mg^{2+}; es una base mucho más débil que los hidróxidos de Ca-Ra aunque

no tiene propiedades ácidas y, a diferencia del $Be(OH)_2$, es insoluble en exceso de hidróxido. Los hidróxidos de Ca-Ra son todos solubles en agua, aumentando la solubilidad a medida que lo hace el número atómico [$Ca(OH)_2$. ~ 2 g/1; $Ba(OH)_2$, ~ 60 g/1 a ~ 20° C], y todos son bases fuertes.

Haluros. Los haluros anhidros pueden obtenerse por deshidratación (sección 20-3) de las sales hidratadas. Los haluros de Mg y Ca absorben agua fácilmente. La capacidad para formar hidratos así como las solubilidades en agua disminuyen cuando el tamaño aumenta y los haluros de Sr, Ba y Ra son normalmente anhidros. Esto se atribuye al hecho de que las energías de hidratación decrecen más rápidamente con el aumento de tamaño de M^{2+} que las energías reticulares.

Las solubilidades de los fluoruros varían en orden inverso, es decir, Mg < Ca < Sr < Ba, debido al pequeño tamaño del F^- con respecto al ion M^{2+}. Las energías reticulares disminuyen con una rapidez anormal ya que los grandes cationes hacen contacto entre sí sin que al mismo tiempo lo hagan con los iones F^-

Todos los haluros parecen ser esencialmente iónicos. Debido a sus propiedades dispersivas y a su transparencia, el CaF_2 se utiliza para prismas en espectrómetros y para ventanas de celdas (especialmente para soluciones acuosas). También se utiliza para suministrar una red estabilizante para atrapar iones lantánidos +2 (sección 26-5).

Otros compuestos. Los metales, como los álcalis, reaccionan con muchos otros elementos. Compuestos tales como fosfuros, siliciuros o sulfuros son en su mayor parte iónicos y se hidrolizan por el agua.

El *carburo* cálcico obtenido por reducción del óxido con carbón en horno eléctrico es un acetiluro $Ca^{2+}C_2{}^{2-}$ (página 297). Se utiliza como fuente de acetileno.

11-5
Oxosales, iones y complejos

Todos los elementos forman *oxosales* y con frecuencia están hidratadas las de Mg y Ca. Todos los carbonatos son bastante insolubles en agua y los productos de solubilidad decrecen con el aumento de tamaño de M^{2+}; el $MgCO_3$ se emplea en medicamentos antiácidos. El mismo orden de solubilidad se aplica a los *sulfatos*; el sulfato magnésico que, como sal de Epsom $MgSo_4 \cdot 7H_2O$, se emplea como un laxante suave en las sales "de salud", es fácilmente soluble en agua. El sulfato cálcico posee un hemidrato $2CaSO_4 \cdot H_2O$ (yeso de París) que absorbe fácilmente más agua para formar el $CaSo_4 \cdot H_2O$ (yeso) escasamente soluble mientras que los sulfatos de Sr, Ba y Ra son insolubles y anhidros. En consecuencia, el $BaSO_4$ se emplea para "papillas de bario" ya que es opaco a los rayos-X y origina una sombra apropiada en el estómago. Los *nitratos* de Sr, Ba y Ra son también anhidros y los dos últimos pueden precipitarse a partir de soluciones acuosas frías por adición de ácido nítrico fumante. El *perclorato de magnesio* se utiliza como agente desecante pero debe evitarse su contacto con materiales orgánicos debido al riesgo de explosiones.

Estudios de resonancia magnética nuclear en agua, acetona y metanol

han mostrado que el número de coordinación del Mg^{2+} es 6, aunque en el amoniaco parece ser 5. El ion $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ no es ácido y, en contraste con el $[Be(H_2O)_4]^{2+}$, puede deshidratarse bastante fácil: se presenta en ciertas sales cristalinas.

Unicamente el Mg y el Ca muestran una gran tendencia a formar *complejos* y en disolución, con pocas excepciones, se trata de ligandos con oxígeno. El $MgBr_2$, MgI_2 y $CaCl_2$ son solubles en alcoholes y en disolventes orgánicos polares. Pueden obtenerse aductos tales como $MgBr_2(OEt_2)_2$ y $MgBr_2(THF)_4$.

Los complejos quelatos con oxígeno se forman fácilmente en solución acuosa alcalina siendo los más importantes los de tipo etilendiaminotetraacetato (AEDT). Por ejemplo:

$$Ca^{2+} + AEDT^{4-} = [Ca(AEDT)]^2$$

Los poliéteres cíclicos y compuestos nitrogenados parecidos (página 297) forman complejos fuertes y pueden aislarse las sales. La complejación de calcio por $AEDT^{4-}$ y también por polifosfatos es de importancia no sólo para la separación de Ca^{2+} del agua sino también para la valoración volumétrica de Ca^{2+}.

Ambos, Mg^{2+} y Ca^{2+} tienen funciones biológicas importantes (capítulo 31). Los sistemas de tetrapirrol de la clorofila son la excepción a la regla de que los complejos de Mg (y de los restantes elementos) con ligandos nitrógeno son débiles.

Cuestionario

A

1. Nombrar los minerales importantes de los elementos del grupo IIA.
2. ¿Por qué los metales tienen puntos de fusión más altos que los metales alcalinos?
3. ¿Por qué el berilio tiende a formar compuestos covalentes?
4. ¿Por qué las moléculas lineales X-Be-X existen sólo en fase gaseosa?
5. ¿Cuál de los compuestos disueltos en agua, $BeCl_2$ o $CaCl_2$, daría la solución más ácida?
6. Dibujar las estructuras del $BeCl_2$ y $CaCl_2$ en estado sólido.
7. ¿Cómo se obtiene el magnesio?
8. ¿Cuáles son las propiedades de los hidróxidos $M(OH)_2$?
9. ¿Cómo varían las solubilidades de *a*) los hidróxidos, *b*) los cloruros, y *c*) los sulfatos del grupo II?
10. ¿Qué son y dónde se encuentran las dolomitas de las que el $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ toma su nombre?
11. ¿Cuál es la propiedad importante de los compuestos de berilio desde el punto de vista de la seguridad?
12. Comparar las propiedades físicas de Be, Mg, Ca y Sr.
13. ¿Los cationes alcalinotérreos forman muchos complejos? ¿Qué cationes

presentan mayor tendencia a formarlos y cuáles son los mejores agentes complejantes?

14. ¿Cuáles son los tipos principales de compuestos formados por los elementos alcalinotérreos? ¿Son en general solubles en agua?

B

1. El berilio forma fácilmente un compuesto de estequiometría
$$Be_4O(CO_2\ CH_3)_6.$$
¿Cuál es la estructura más probable para este compuesto?
2. A partir del valor de E° para el Mg ¿cabría esperar que el metal reaccionara con el agua? Analizar la situación real.
3. El óxido de bario se empleaba en un antiguo proceso para obtener peróxido de hidrógeno. ¿Cómo era este proceso?
4. ¿Cuál es el origen principal del agua "dura" en las áreas calizas? ¿Cómo actúan los reblandecedores del agua? ¿Por qué los polifosfatos son detergentes tan útiles?
5. ¿Cómo se utilizaría la complejación del Ca^{2+} por el $AEDT^{4-}$ como base de un procedimiento analítico para el calcio?
6. Explicar por qué no existe el CaCl.
7. El perclorato de magnesio es un excelente agente desecante. ¿Por qué?
8. ¿Por qué son 4 y 6 los números de coordinación usuales del Be^{2+} y Mg^{2+}, respectivamente?

Capítulo 11
Guía de estudio

Lecturas complementarias

Bell, N. A., "Beryllium Halides and Complexes", *Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 14*, 225 (1972).

Everest, D. A., *The Chemistry of Beryllium*, Elsevier, 1964.

Kappor, P. N. y Mehrotra, R. C., "Coordination Compounds of Alkali and Alkaline Earth Elements with Covalent Charactiristics", *Coord. Chem. Rev., 14,* 1 (1974).

12

boro

12-1
Introducción

Los minerales principales son los boratos. El borax, $Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$, que se presenta en grandes depósitos en el desierto de Mojave en California, es la mayor fuente de boro.

Los cationes boro no se forman, ya que las entalpias de ionización del boro son tan altas que las entalpias reticulares o de hidratación no pueden suministrar la energía requerida. El boro forma normalmente tres enlaces covalentes empleando orbitales híbridos sp^2 en un plano a ángulos de 120° (página 83). Todos los compuestos BX_3 son coordinativamente no saturados (compárese con BeX_2) y actúan como ácidos fuertes Lewis (página 193). Por interacción con moléculas neutras o aniones resultan especies tetraédricas tales como $BF_3(OEt_2)$, BF_4^- o BPh_4^-.

El boro posee una química única con sólo algunas características comunes con el Al y los restantes elementos del grupo III. Las analogías principales con el silicio y las diferencias con el Al, más metálico, son las siguientes:

1. El óxido B_2O_3 y el $B(OH)_3$ son ácidos. El $Al(OH)_3$, es un hidróxido básico, aunque muestra propiedades débiles como anfotérico, disolviéndose en NaOH concentrado.

2. Los boratos y los silicatos se basan en principios estructurales similares (página 131) mediante compartición de átomos de oxígeno, de manera que se forman cadenas complicadas, anillos u otras estructuras.

3. Los haluros de B y Si (excepto el BF_3) se hidrolizan fácilmente. Los haluros de Al son sólidos y sólo se hidrolizan parcialmente por el agua. Todos actúan como ácidos Lewis.

4. Los hidruros de B y Si son volátiles, espontáneamente inflamables y fácilmente hidrolizables. El hidruro de alumino es un polímero, $(AlH_3)_n$.

El hecho más sorprendente de la química del boro es la existencia de

un gran número de compuestos que se componen de átomos de boro dispuestos en ordenamientos poliédricos cerrados o abiertos, similares a cestos. En el armazón de esas moléculas con frecuencia se disponen átomos diferentes al boro, por ejemplo, carbono. Muchos de estos compuestos con carbono, los carboranos, forman complejos con los metales de transición, en los que existen enlaces multicentrados entre los ligandos carborano y los átomos metálicos.

12-2
Aislamiento del elemento

El boro es excepcionalmente difícil de preparar en estado puro debido a su alto punto de fusión (2250° C para el boro rombóedrico-β) y a la naturaleza corrosiva del boro líquido. Con una pureza del 95 al 98% y como polvo amorfo se obtiene por reducción del B_2O_3 con Mg, seguida del lavado del producto con NaOH, HCl y HF en solución acuosa. Todas las diversas formas del boro cristalino poseen estructuras basadas en la unidad icosaédrica B_{12} (véase la página 209) donde hay un modelo de un icosaedro que también se presenta en el $B_{12}H_{12}^{2-}$). El boro cristalino es muy inerte y sólo se ataca por agentes oxidantes concentrados en caliente. El boro amorfo es más reactivo. Por interacción directa con muchos otros elementos se forman los *boruros,* que son sustancias refractarias duras. Por interacción con NH_3 a temperaturas del rojo blanco se forma BN, un sólido blanco de aspecto correoso con una estructura de capas que recuerda a la del grafito pero con anillos hexagonales en los que alternan átomos de B y de N.

12-3
Compuestos oxigenados del boro

Estos compuestos están entre los más importantes del boro y abarcan casi todas las formas del elemento que se presentan en la naturaleza. Las estructuras se basan en unidades BO_3 planas triangulares, con presencia ocasional de unidades tetraédricas BO_4.

Acido bórico. El ácido $B(OH)_3$ puede obtenerse en forma de agujas cristalinas blancas a partir de los boratos o por hidrólisis de haluros de boro. Las unidades $B(OH)_3$ se unen entre sí por enlaces de hidrógeno formándose capas indefinidas con una simetría casi hexagonal. Estas láminas se encuentran separadas unas de otras a 3.18 Å, lo que explica la fácil ruptura de los cristales.

En la *figura 12-1* se presentan algunas reacciones del ácido bórico. Este ácido es moderadamente soluble en agua. Es un ácido monobásico débil que no actúa como donador de protones sino como ácido Lewis, aceptando OH^-:

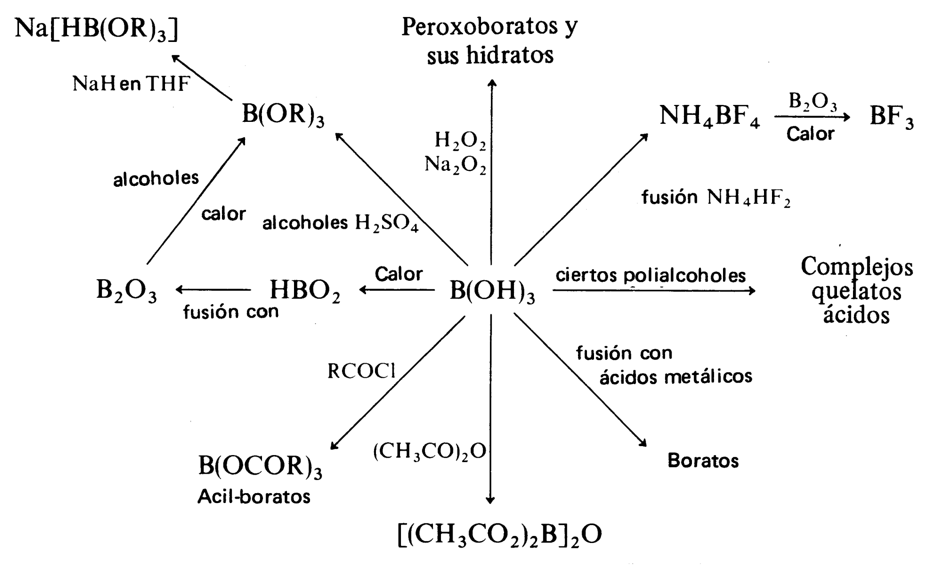


Figura 12-1 *Algunas reacciones del ácido bórico*

$$B(OH)_3 + H_2O = B(OH)_4^- + H^+ \qquad pK = 9.0$$

El ion $B(OH)_4^-$ está presente en diversos minerales pero la mayoría de los boratos poseen estructuras más complejas, como la del anión de tipo anillo 12-I. El ácido bórico y los boratos forman complejos muy estables con los dioles o polioles del tipo 12-II. La acidez del ácido bórico aumenta por complejación y la adición, por ejemplo, de glicerol, permite que el ácido pueda valorarse directamente con NaOH.

```
HO
  \
   B—O                      \
  /   \                      C—O   OH
 O     B—OH                 /|    \ /
  \   /                      |     B
  ⁻B—O                      \|    / \
  / \                        C—O   OH
HO   OH                     /

   12-I                        12-II
```

La fusión de ácido bórico da como resultado el *óxido* B_2O_3 vítreo. El fundido disuelve fácilmente óxidos metálicos formándose vidrios de borato. El Pyrex y vidrios similares son borosilicatos.

12-4
Trihaluros de boro

Trifluoruro de boro. Este gas incoloro de olor picante (pe − 101°) se obtiene por calentamiento de B_2O_3 con NH_4BF_4 o CaF_2 y H_2SO_4 concentrado; se puede conseguir en el comercio almacenado en tanques.

El trifluoruro de boro es uno de los ácidos Lewis más fuertes que se conocen y reacciona fácilmente con la mayoría de las bases Lewis tales como éteres, alcoholes, aminas o agua para formar aductos, y con F^- para formar el ion tetrafluoroborato BF_4^-. El dietileterato $(C_2H_5)_2OBF_3$, líquido viscoso, se encuentra disponible en el comercio. A diferencia de los haluros restantes, el BF_3 se hidroliza sólo parcialmente por el agua:

$$4BF_3 + 6H_2O = 3H_3O^+ + 3BF_4^- + B(OH)_3$$

$$BF_4^- + H_2O = [BF_3OH]^- + HF$$

Debido a esto y a su potencia como ácido Lewis, el BF_3 se utiliza mucho como promotor de diversas reacciones orgánicas. Algunos ejemplos son:

a) Eteres o alcoholes + ácidos → ésteres + H_2O o ROH.

b) Alcoholes + benceno → alquilbencenos + H_2O.

c) Polimerización de alquenos y óxidos de alqueno tales como óxido de propileno.

d) Acilaciones y alquilaciones de tipo Friedel-Crafts.

En *a*) y *b*) la efectividad del BF_3 debe depender de su capacidad para formar un aducto con uno o ambos reactivos, de manera que disminuya la energía de activación de la etapa determinante de la velocidad en la que se eliminan H_2O o ROH por ruptura de los enlaces C-O. En las reacciones de tipo *d*) pueden caracterizarse los compuestos intermedios a bajas temperaturas. Así, la interacción de benceno con C_2H_5F tiene lugar de acuerdo con la ecuación, 12-1. Resulta claro que el BF_3 no es realmente

$$C_2H_5F + BF_3 \longrightarrow [C_2H_5^{\delta+}\cdots F\cdots \overset{\delta-}{B}F_3] \xrightarrow{C_6H_6} \left[C_6H_6(H)(C_2H_5)\right]^+ + BF_4^-$$

$$\longrightarrow C_6H_5C_2H_5 + HBF_4 \qquad (12\text{-}1)$$

un catalizador, puesto que debe estar presente en cantidad estequiométrica y se consume en la eliminación de HF como HBF_4.

Soluciones de *ácido fluorobórico* se forman por disolución de $B(OH)_3$ en HF acuoso:

$$B(OH)_3 + 4HF = H_3O^+ + BF_4^- + 2H_2O$$

Las soluciones comerciales contienen 40% de ácido. El ácido fluorobórico es un ácido fuerte y por supuesto, no puede, existir como HBF_4. El ion es

tetraédrico y los fluoroboratos se parecen a los percloratos correspondientes en sus solubilidades y estructuras cristalinas. Al igual que los iones ClO_4^- y PF_6^-, el anión posee una tendencia pequeña a actuar como ligando respecto a iones metálicos en solución *acuosa.* En medios no acuosos existe evidencia de la formación de complejos.

El tricloruro de boro (pe 12°) y el *bromuro* (pe 90°) se obtienen por interacción directa a altas temperaturas. Son fumantes en el aire húmedo y se hidrolizan violentamente en el agua:

$$BCl_3 + 3H_2O = B(OH)_3 + 3HCl$$

La rápida hidrólisis soporta otras evidencias sobre el comportamiento de estos haluros como ácidos Lewis más fuertes que el BF_3.

El tricloruro de boro el material que se usa como fuente usual para la síntesis de compuestos de boro de tipo orgánico, como ésteres borato y otros.

12-5
Los hidruros de boro (boranos) y compuestos relacionados

El boro forma una gran variedad de hidruros moleculares denominados boranos. Algunos boranos típicos son B_2H_6, B_4H_{10}, B_9H_{15}, $B_{10}H_{14}$ y $B_{20}H_{16}$. Los boranos se prepararon por primera vez entre 1912 y 1936 por Alfred Stock que desarrolló técnicas de vacío para manejar estos materiales reactivos. La síntesis original de Stock –la reacción del Mg_3B_2 con ácido– ha sido sustituida en la actualidad en todos los casos, excepto para el B_6H_{10}. La mayoría de las síntesis actuales implican la termolisis de B_2H_6 bajo condiciones diversas, con frecuencia en presencia de hidrógeno.

Diborano. El B_2H_6 es un gas (pe –92.6°) inflamable espontáneamente en el aire y que se hidroliza instantáneamente por el agua a H_2 y $B(OH)_3$. Se obtiene de manera prácticamente cuantitativa por reacción del borohidruro sódico (página 275) con BF_3.

$$3NaBH_4 + 4BF_3 \xrightarrow{\text{en}\,(MeOCH_2CH_2)_2O} 3NaBF_4 + 2B_2H_6$$

El borano, BH_3, tiene sólo una existencia momentánea en la descomposición térmica del diborano:

$$2B_2H_6 = BH_3 + B_3H_9$$

El diborano tiene un gran número de reacciones. Como todos los compuestos BX_3 puede actuar como un ácido Lewis y formar aductos tales como Me_3NBH_3; la formación del ion BH_4 puede considerarse como una reacción con H^-.

Uno de los usos principales del B_2H_6 es como reactivo extremadamente versátil en la síntesis de organoboranos, que a su vez son productos intermedios muy útiles en síntesis orgánica. El B_2H_6 también es un agente reductor poderoso de algunos grupos funcionales, por ejemplo, $RCHO \rightarrow RCH_2OH$ y $RCN \rightarrow RCH_2NH_2$.

La reacción del B_2H_6 con hidrocarburos no saturados en éteres, denominada comúnmente *hidroboración,* da lugar a una *cis*-hidrogenación o hidratación predominantemente anti-Markownikoff (ecuaciones 12-2):

$$RHC{=}CH_2 \xrightarrow{B_2H_6} (RCH_2CH_2)_3B$$

$$(RCH_2CH_2)_3B \xrightarrow{H_3O^+} RCH_2CH_3$$

$$(RCH_2CH_2)_3B \xrightarrow{H_2O_2} RCH_2CH_2OH$$

$$(RCH_2CH_2)_3B \xrightarrow[\text{diglima}]{\text{CO},\ 100\text{–}125^\circ} [(RCH_2CH_2)_3CBO]_2 \xrightarrow{H_2O_2} (RCH_2CH_2)_3COH \qquad (12\text{-}2)$$

Las carbonilaciones en las que se usa CO producen la formación de compuestos en los que el carbono "se inserta" entre el B y el C de un grupo alquilo.

Boranos superiores. Los boranos superiores, por ejemplo, B_6H_{10}, son principalmente líquidos cuya inflamabilidad en el aire decrece con el aumento del peso molecular. Uno de los más importantes es el decaborano, $B_{10}H_{14}$, un sólido (pf 99.7° C) que es estable en el aire y sólo se hidroliza lentamente por el agua. Se obtiene por calentamiento del B_2H_6 a 100° C y es un material de partida importante para la síntesis del anión $B_{10}H_{10}^{2-}$ y de los carboranos que se estudian más adelante.

12-6
Estructuras y enlace en los boranos

Las estructuras de los boranos son únicas y distintas a las de otros hidruros tales como los de carbono. Algunas de ellas se muestran en la *figura 12-2.* Obsérvese que en ninguna existen los electrones suficientes para permitir la formación de enlaces convencionales por 2 electrones

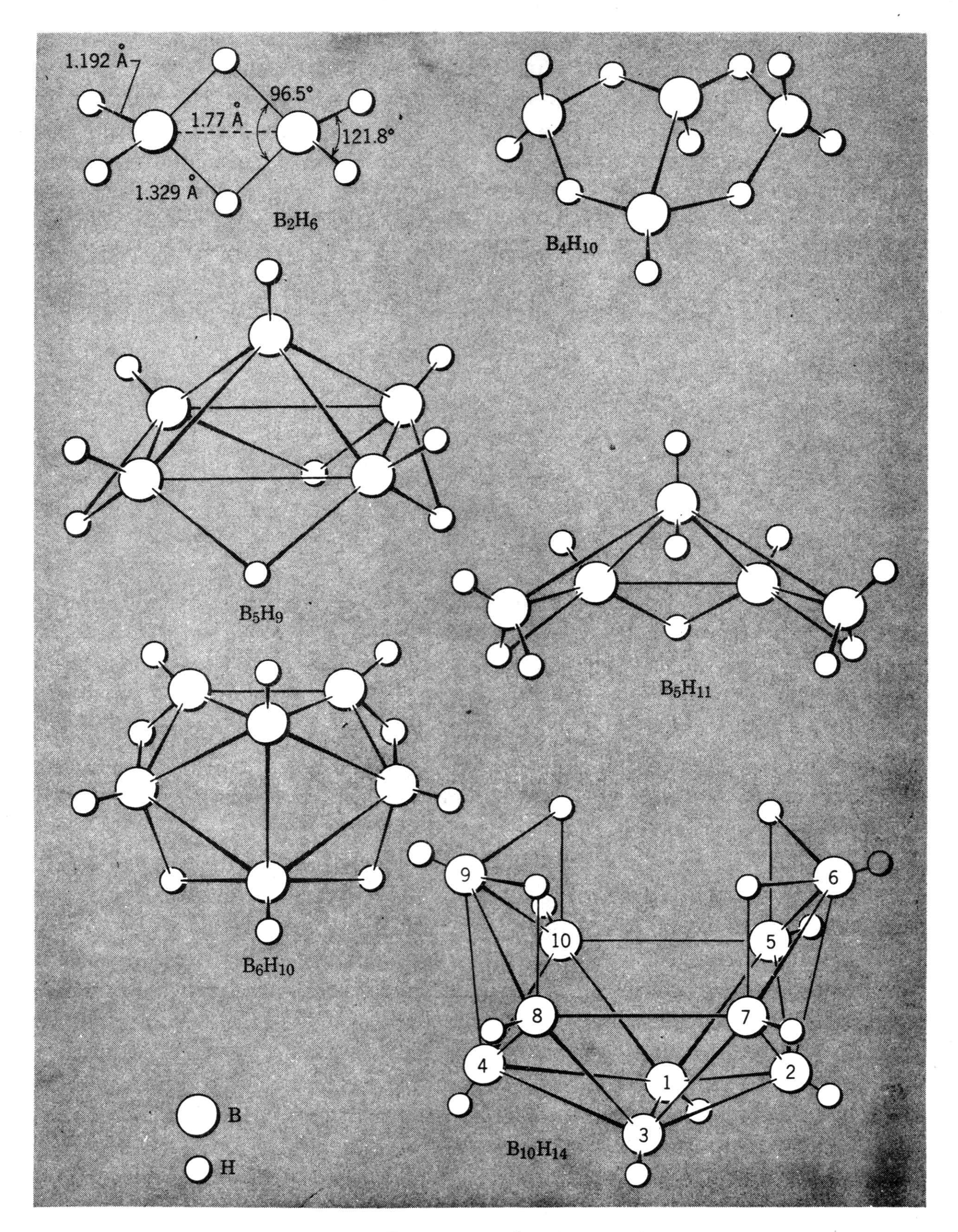


Figura 12-2 *Estructuras de algunos boranos*

entre pares de átomos adyacentes (enlaces 2*c* -2*e*). Surge así el problema de la deficiencia electrónica. Para racionalizar las estructuras de los boranos se desarrolló el primero de los diversos conceptos sobre el enlace policentrado (capítulo 3).

En la explicación de los puentes B-H-B en el propio diborano se requieren los enlaces 3*c*-2*e*. Los enlaces B-H terminales pueden considerar-

se como enlaces convencionales 2*c*-2*e*. De este modo, cada átomo de boro emplea dos electrones y dos orbitales aproximadamente sp^3 para formar enlaces 2*c*-2*e* con dos átomos de hidrógeno. El átomo de boro de cada grupo BH_2 aún posee un electrón y dos orbitales híbridos que puede emplear en enlaces posteriores. El plano de los dos orbitales restantes es perpendicular al plano BH_2. Cuando dos de esos grupos BH_2 se aproximan entre sí como muestra la *figura 12-3,* con átomos de hidrógeno situados también, como se indica, en el plano de los cuatro orbitales vacíos, se forman dos enlaces B-H-B 3*c*-2*e*. El total de cuatro electrones que requieren estos enlaces procede del electrón que posee cada átomo de H y cada grupo BH_2.

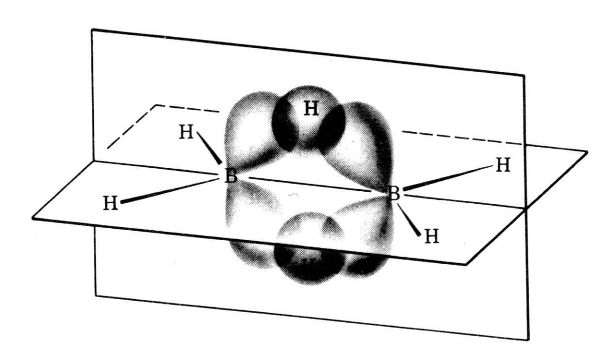


Figura 12-3 *Diagrama que muestra el modo como se aproximan dos radicales* BH_2 *orientados apropiadamente y dos átomos de hidrógeno para formar enlaces* B-H *de* 3c--2e.

Acabamos de ver que en el B_2H_6 se utilizan dos elementos estructurales enlazados, esto es, grupos BH 2*c*-2*e* y grupos BHB 3*c*-2*e*. Para explicar las estructuras y enlace de los boranos superiores se necesitan estos elementos y otros tres más. Estos últimos son: grupos BB 2*c*-2*e*, grupos BBB abiertos 3*c*-2*e* y grupos BBB cerrados 3*c*-2*e*. Estos cinco elementos estructurales enlazados se representan convenientemente del modo siguiente:

enlace boro-hidrógeno terminal 2*c*-2*e* B—H

enlace por puente de hidrógeno 3*c*-2*e* B⌒(H)⌒B

enlace boro-boro 2*c*-2*e* B—B

enlace por puente de boro abierto 3*c*-2*e* B⌒(B)⌒B

enlace de boro cerrado 3*c*-2*e* B, B, B (unidos a un punto central)

Utilizando estos cinco elementos, Lipscomb pudo desarrollar descripciones "semitopológicas" de las estructuras y enlace en todos los boranos. El esquema es susceptible de elaboración en un instrumento comprehensivo y semipredictivo para correlacionar todos los datos estructurales. La *figura 12-4* muestra algunos ejemplos de su empleo en la descripción de estructuras conocidas.

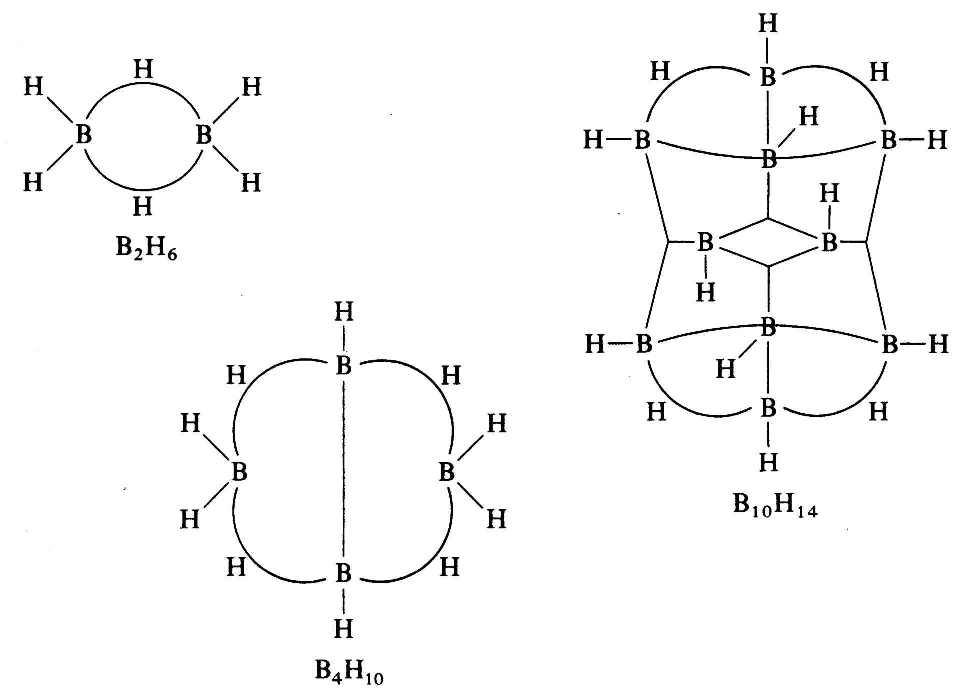


Figura 12-4 *Descripciones de valencia de los hidruros de boro según el esquema "semitopológico" de Lipscomb.*

El esquema semitopológico no siempre da la mejor descripción del enlace en los boranos y especies relacionadas como boranos poliédricos aniónicos y carboranos que se estudian después. Cuando existe simetría de alto orden con frecuencia es mejor pensar en términos de una descripción por orbitales moleculares de enlace fuertemente deslocalizados. Por ejemplo, en el B_5H_9 (*figura 12-2*), donde los cuatro átomos de boro basales están relacionados de manera equivalente con el átomo de boro del vértice, es *posible* describir un híbrido de resonancia que abarque los elementos

B-B y B B B localizados, esto es:

B B B B
B ⟷ B
B B B B

pero resulta más simple y elegante formular una serie de siete OM 5-centrados con los tres más bajos ocupados por pares electrónicos. Cuando se tratan especies hipersimétricas como $B_{12}H_{12}^{2-}$, el uso de la simetría molecular completa en un tratamiento por OM llega a ser el único medio práctico.

Una motivación mayor para el estudio teórico de las estructuras electrónicas de estas moléculas es la comprensión de su reactividad química. Uno de los tipos más importantes de reacción que experimentan los boranos (y también los aniones borano y carboranos) es la sustitución electrofílica. Aquellos átomos de boro a los que la teoría de enlace asigna la carga negativa mayor son los atacados preferencialmente en la sustitución electrofílica. Por ejemplo, en el $B_{10}H_{14}$, las distribuciones de carga calculadas por tratamientos de OM asignan un exceso considerable (~ 0.25e) de carga negativa a los átomos de boro 2 y 4, una neutralidad aproximada a los 1 y 3 y carga positiva a los restantes. Los experimentos muestran consecuentemente que sólo pueden sustituirse electrofílicamente las posiciones 1, 2, 3 y 4 y que las 2 y 4 son quizá ligeramente preferidas. Se ha obtenido un acuerdo similar entre los resultados experimentales y las distribuciones de carga calculadas para el $B_{10}C_2H_{12}$.

12-7
Derivados de los boranos

Los boranos neutros representan sólo el comienzo de la química de los compuestos B-H por lo que a continuación vuelven a tratarse algunos de sus derivados.

El ion tetrahidruroborato. Este ion, BH_4^-, es el más simple de muchos aniones borohidruro, y resulta de la mayor importancia como agente reductor y como fuentes del ion H^- en química orgánica e inorgánica; también son útiles los derivados como $[BH(OMe)_3]^-$ y $[BH_3CN]^-$, el último debido a que puede ser usado en soluciones ácidas.

Se han obtenido los borohidruros de muchos metales; algunas síntesis representativas son

$$4NaH + B(OMe)_3 \xrightarrow{\sim 250^\circ} NaBH_4 + 3NaOCH_3$$

$$NaH + B(OMe)_3 \xrightarrow{THF} NaBH(OMe)_3$$

$$2LiH + B_2H_6 \xrightarrow{\text{éter}} 2LiBH_4$$

$$AlCl_3 + 3NaBH_4 \xrightarrow{\text{calor}} Al(BH_4)_3 + 3NaCl$$

$$UF_4 + 2Al(BH_4)_3 \longrightarrow U(BH_4)_4 + 2AlF_2BH_4$$

La sal más importante es el $NaBH_4$. Es un sólido blanco cristalino, estable en aire seco y no volátil. Es insoluble en éter dietílico pero se disuelve en el agua, tetrahidrofurano y éteres de etilenglicol a partir de los cuales puede cristalizarse.

Muchos borohidruros son iónicos y contienten el ion tetraédrico BH_4^-. Sin embargo, este ion puede actuar como ligando, interaccionando más o menos covalentamente con iones metálicos a través de átomos de hidrógeno puente. Así, en el $(Ph_3P)_2CuBH_4$ existen dos puentes Cu-H-B, mientras que en el $Zr(BH_4)_4$, cada BH_4 forma tres puentes al Zr. Estos puentes M-H-B son sistemas de enlace *3c-2e*.

Aniones borano poliédricos y carboranos. Los aniones borano poliédricos poseen la fórmula $B_nH_n^{2-}$. Los carboranos pueden considerarse *formalmente* derivados del $B_nH_n^{2-}$ por sustitución del BH^- por el CH isoelectrónico e isoestructural. Así, dos sustituciones conducen a las moléculas neutras $B_{n-2}C_2H_n$. Se conocen carboranos o derivados con $n = 5$ hasta $n = 12$, pudiendo aislarse dos o más isómeros de algunos de ellos. También pueden obtenerse derivados con azufre y fósforo, remplazando, por ejemplo, PH^+ por CH o BH^-.

Desde un punto de vista geométrico existen dos clases amplias de compuestos:

1. Aquellos en los que el armazón de átomos de boro se cierra sobre sí mismo formando un poliedro. Estos son los *closo* compuestos (denominación griega de caja).

2. Aquellos armazones abiertos o de tipo poliédrico incompleto. Se denominan *nido* compuestos.

En la *figura 12-5* se muestran algunos *closo* boranos y carboranos.

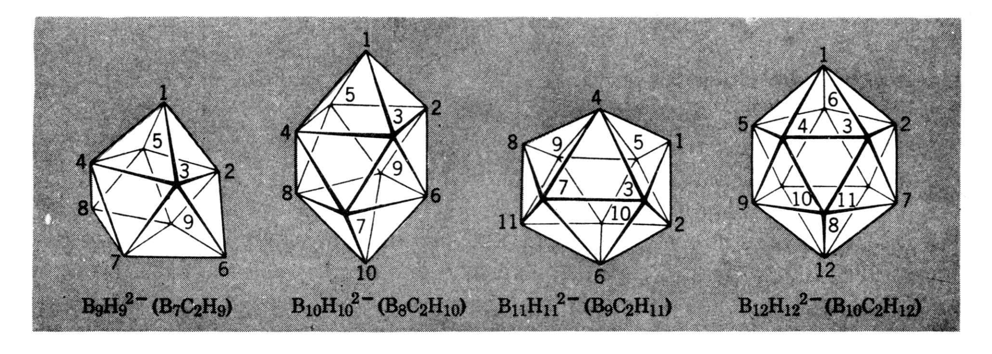


Figura 12-5 *Estructuras poliédricas de caras triangulares de algunas especies* $B_nH_n^{2-}$ *y* $B_{n-2}C_2H_n$ *con los esquemas convencionales de numeración indicados.*

Iones $B_nH_n^{2-}$. Los más estables y mejor estudiados son el $B_{10}H_{10}^{2-}$ y el $B_{12}H_{12}^{2-}$, que pueden sintetizarse mediante las reacciones

$$B_{10}H_{14} + 2R_3N \xrightarrow{150^\circ} 2(R_3NH)^+ + B_{10}H_{10}{}^{2-} + H_2$$

$$6B_2H_6 + 2R_3N \xrightarrow{150^\circ} 2(R_3NH)^+ + B_{12}H_{12}{}^{2-} + 11H_2$$

La reacción general más importante de los aniones es el ataque por reactivos electrofílicos tales como Br^+, $C_6H_5N_2{}^+$, RCO^+ en medios fuertemente ácidos. El $B_{10}H_{10}{}^{2-}$ es más susceptible a la sustitución que el $B_{12}H_{12}{}^{2-}$.

Carboranos $B_{n-2}C_2H_n$. Los carboranos más importantes son el 1,2- y 1,7- dicarba*closo*dodecaborano, $B_{10}C_2H_{12}$, y sus derivados *C*-sustituidos. El isómero-1,2 puede obtenerse por las reacciones

$$B_{10}H_{14} + 2R_2S = B_{10}H_{12}(R_2S)_2 + H_2$$

$$B_{10}H_{12}(R_2S)_2 + RC{\equiv}CR' = 1{,}2\text{-}B_{10}H_{10}C_2RR' + 2R_2S + H_2$$

Por calentamiento a 450° C, el isómero-1,2 se reordena hasta el isómero-1,7.

Pueden obtenerse derivados del $B_{10}C_2H_{12}$ por sustitución del hidrógeno unido al C por Li. Los dilitio derivados reaccionan con muchos otros reactivos (esquema 12-1) en el que se utiliza una abreviación explicativa por sí misma para el $B_{10}H_{12}C_2$.

H—C—C—H ($B_{10}H_{10}$) $\xrightarrow{C_4H_9Li}$ Li—C—C—Li ($B_{10}H_{10}$) $\xrightarrow{CO_2}$ HOOC—C—C—COOH ($B_{10}H_{10}$)

Li—C—C—Li ($B_{10}H_{10}$) $\xrightarrow{NOCl}$ ON—C—C—NO ($B_{10}H_{10}$)

Li—C—C—Li ($B_{10}H_{10}$) $\xrightarrow{I_2}$ I—C—C—I ($B_{10}H_{10}$)

Li—C—C—Li ($B_{10}H_{10}$) $\xrightarrow{CH_2O}$ HOH_2C—C—C—CH_2OH ($B_{10}H_{10}$)

Esquema 12-1

Se han obtenido un gran número de compuestos, siendo uno de los principales motivos para ello la incorporación de los residuos carborano térmicamente estables a los altos polímeros tales como las siliconas con objeto de aumentar la estabilidad térmica. Los carboranos clorados pueden obtenerse directamente a partir de $B_{10}C_2H_{10}R_2$.

Aniones carborano $B_9C_2H_{13-n}{}^{n-}$. Cuando los 1,2- y 1,7-dicarbacloso-dodecaboranos se calientan con iones alcóxido, se produce la degradación, formándose aniones *nido*carboranos isoméricos $B_9C_2H_{12}{}^-$:

$$B_{10}C_2H_{12} + EtO^- + 2EtOH = B_9C_2H_{12}^- + B(OEt)_3 + H_2$$

Esta separación de una unidad BH^{2+} a partir del $B_{10}C_2H_{12}$ puede interpretarse como un ataque nucleofílico a la mayoría de los átomos de boro con deficiencia electrónica del carborano. Los cálculos por OM demuestran que los átomos de C de los carboranos tienen un gran poder de captación electrónica. La mayoría de los átomos de B con deficiencia electrónica son los adyacentes al carbono. En el 1,2-$B_{10}C_2H_{12}$ ocuparán las posiciones 3 y 6 mientras que en el 1,7-$B_{10}C_2H_{12}$ estarán en las posiciones 2 y 3 (véase la numeración en la *figura 12-5*).

Mientras que el ataque del ion alcóxido produce sólo $B_9C_2H_{12}^-$, el uso de la base NaH muy fuerte forma los iones $B_9C_2H_{11}^{2-}$:

$$B_9C_2H_{12}^- + NaH = Na^+ + B_9C_2H_{11}^{2-} + H_2$$

Las estructuras de los iones isoméricos $B_9C_2H_{11}^{2-}$, *figura 12-6,* confirman la predicción anterior. Los iones $B_9C_2H_{11}^{2-}$ son bases muy fuertes y toman fácilmente H^+ para dar $B_9C_2H_{12}^-$. Estos, a su vez, pueden protonarse para formar los *nido*carboranos neutros $B_9C_2H_{13}$, que son ácidos fuertes.

$$B_9C_2H_{11}^{2-} \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} B_9C_2H_{12}^- \overset{H^+}{\rightleftharpoons} B_9C_2H_{13}$$

Por calentamiento, el $B_9C_2H_{13}$ produce aún otro *closo*carborano, $B_9C_2H_{11}$, con pérdida de hidrógeno.

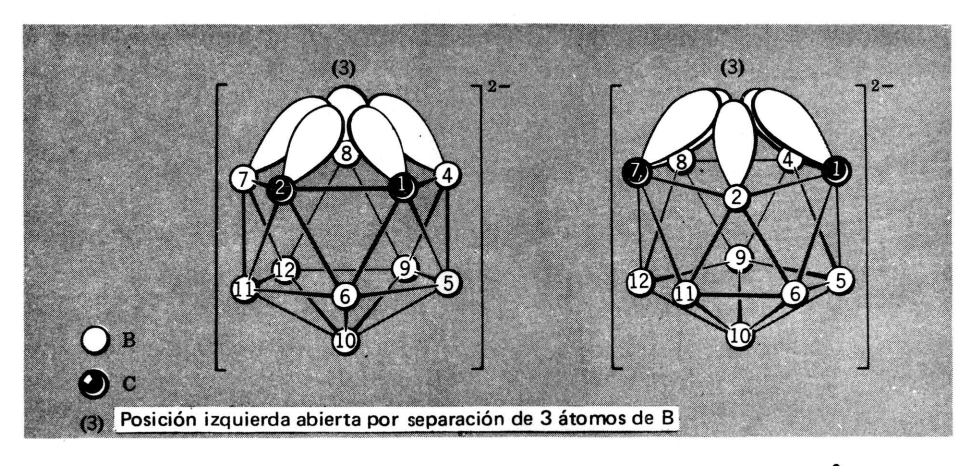


Figura 12-6 *Estructuras de los iones isoméricos nido* $B_9C_2H_{11}^{2-}$.

Complejos metálicos de aniones carborano. Las caras pentagonales abiertas de los iones $B_9C_2H_{11}^{2-}$ (*figura 12-6*), de acuerdo con el examen de M. F. Hawthorne en 1964, guardan una gran semejanza estructural y

electrónica con el ion ciclopentadienilo $C_5H_5^-$. El último forma fuertes enlaces con los metales de transición, como se estudiarán en el capítulo 29.

La interacción de $Na_2B_9C_2H_{11}$ con compuestos metálicos como los de Fe^{2+} o Co^{3+} también conduce a la formación de especies isoelectrónicas con el ferroceno, $(C_5H_5)_2Fe$, o el ion cobaltocinio $(C_5H_5)_2Co^+$, es decir, $(B_9C_2H_{11})_2Fe^{2-}$ y $(B_9C_2H_{11})_2Co^-$, respectivamente. El complejo de hierro experimenta oxidación reversible como el ferroceno:

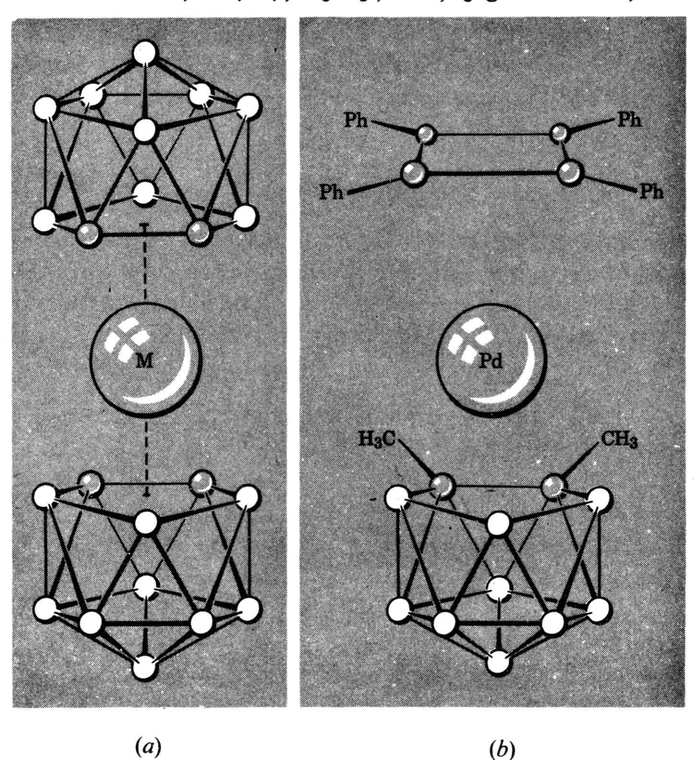
$$[(C_5H_5)_2Fe^{III}]^+ + e = [(C_5H_5)_2Fe^{II}]^0$$

$$[(B_9C_2H_{11})_2Fe]^- + e = [(B_9C_2H_{11})Fe]^{2-}$$

La nomenclatura formal para el ion $B_9C_2H_{11}{}^{2-}$ y sus complejos es difícil por lo que fue propuesto el nombre vulgar de ion *"dicarbolido"* (de la palabra española *olla,* por la forma de olla de la caja B_9C_2).

En la *figura 12-7* se muestran las estructuras de los dos tipos de complejos metálicos bis(dicarbólido). Mientras que algunos de ellos tienen estructura simétrica de tipo "sandwich" (*figura 12-7a*), otros tienen el metal situado asimétricamente.

Finalmente, y de manera semejante con el η^5-$C_5H_5Mn(CO)_3$ (capítulo 29), existen complejos mixtos con una sola unidad dicarbolido y otros ligandos como CO, Ph_4C_4, C_5H_5, etc., (*figura 12-7b*).



(*a*) (*b*)

Figura 12-7 *(a) Estructuras de complejos metal bis(dicarbolido). (b) Estructura de un complejo como (dicarbolido).*

Compuestos de boro con otros elementos. Existen otros muchos tipos de compuestos con enlaces a N, P, As, S y C; los organoboranos se mencionaron en la sección 12-5. Aquí se describirán solamente algunos compuestos boro-nitrógeno. La unidad –NR′ – BR– es similar a la –CR′ = CR– y puede sustituirla en muchos compuestos. Ya nos hemos referido a la estructura de tipo grafítico del BN (página 266). La analogía se ha justificado por la suposición de que la distribución electrónica real en el enlace N-B puede describirse como un híbrido de resonancia:

$$>\ddot{N}-B< \longleftrightarrow >\overset{+}{N}=\overset{-}{B}<$$

(12-IIIa) (12-IIIb)

en el que existe una contribución de enlace π muy grande. Esos enlaces B-N poseen un gran carácter π pero al mismo tiempo carecen de la polaridad que cabría esperar a partir de 12-IIIb. Esta aparente paradoja se explica por la existencia de polaridad en el enlace σ en una dirección opuesta a la del enlace π. Por tanto, existe solamente una pequeña polaridad diferencial.

Uno de los compuestos B-N más interesantes es la *borazina* (12-IV), que

12-IV

posee una semejanza obvia formal con el benceno, siendo similares las propiedades físicas de ambos compuestos. Sin embargo, la borazina es mucho más reactiva que el benceno y sufre fácilmente reacciones de adición tales como

$$B_3N_3H_6 + 3HX \longrightarrow (-H_2N-BHX-)_3 \qquad X = \text{Cl, OH, OR, etc.}$$

que no tienen lugar en el benceno. La borazina también se descompone lentamente y puede hidrolizarse a NH_3 y $B(OH)_3$ a altas temperaturas. Sin embargo, como en el benceno, pueden obtenerse compuestos π con los metales de transición (capítulo 29); así, la hexametilborazina produce $(B_3N_3Me_6)Cr(CO)_3$ (12-V).

Me Me
N—B
MeB NMe
N—B
Me Me
Cr
OC C CO
O

12-V

La borazina y las borazinas sustituidas pueden sintetizarse por las reacciones del esquema 12-2, que también muestra otros tipos de compuestos B-N.

$$3NH_4Cl + 3BCl_3 \xrightarrow[140°]{C_6H_5Cl} \text{(HN-BCl)}_3 \quad \xrightarrow{NaBH_4} B_3N_3H_6 \quad \xrightarrow{CH_3MgBr} B_3N_3H_3(CH_3)_3$$

$$CH_3NH_2 + BCl_3 \xrightarrow[C_6H_5Cl]{\text{hirviendo}} Cl_3B \cdot NH_2CH_3$$
(p.f. 126 a 128° C)

$$3Cl_3B \cdot NH_2CH_3 + 6(CH_3)_3N \xrightarrow{\text{Tolueno}} 6(CH_3)_3NHCl + (CH_3N\text{-}BCl)_3$$
(p.f. 153 a 156° C)

Esquema 12-2

Cuestionario

A

1. ¿Por qué el B no forma especies catiónicas?
2. Dibujar un icosaedro
3. Dibujar las estructuras del anión cíclico en la sal $K_3B_3O_6$ y del anión de tipo cadena en el CaB_2O_4.
4. ¿Cómo se ioniza el ácido bórico en el agua? ¿Qué fuerza posee como ácido?

5. ¿Por qué aumenta la acidez del ácido bórico por adición de glicerol?
6. ¿Cómo puede obtenerse BF_3 en el laboratorio?
7. ¿Por qué el BBr_3 es un ácido Lewis mejor que el BF_3?
8. ¿Cómo se obtendría el B_2H_6 en el laboratorio?
9. Dibujar la estructura del diborano. Describir el enlace.
10. ¿Cuál es la descripción semitopológica de la estructura y enlace en los boranos? Dar ejemplos.
11. ¿Cómo se obtiene el borohidruro sódico?
12. ¿Qué es un carborano? Dar un ejemplo de un *closo* y de un *nido*carborano.
13. Dar un ejemplo de un complejo de un carborano y metal de transición.
14. Aunque el BH_3 no puede aislarse ¿cómo se obtendrían derivados del BH_3?

B

1. Mostrar los intermedios implicados cuando el BF_3 actúa como catalizador en la alquilación Friedel-Crafts del benceno.
2. Dibujar las estructuras de los aniones en las sales:

$$KB_5O_8 \cdot 4H_2O, Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O, CoB_2O_5.$$

3. Cuando se calientan soluciones metanólicas de ácido bórico se producen vapores que producirían en una llama un color verde ¿Por qué?
4. ¿Cómo cabría esperar que fuesen las estructuras del B_2Cl_4 y B_4Cl_4 (obtenidas por descargas eléctricas en BCl_3)?
5. Describir la reacción de "hidroboración" de un alqueno.
6. Dibujar las estructuras de B_5H_9, B_6H_{10} y $B_{10}H_{14}$.
7. Dibujar la estructura del $Al(BH_4)_3$.
8. Dibujar las estructuras del $B_{10}H_{10}^{2-}$ y $B_{10}H_{10}C_2RR$:
9. Describir la preparación de la borazina. ¿Cómo se compararía su química con la del benceno?

Capítulo 12
Guía de estudio

Lecturas complementarias

Boscke, F., ed., *New Results in Boron Chemistry, Fortschritte der Chemischen Forschung,* Springer Verlag, 1971.
Brown, H. C., *Boranes in Organic Chemistry,* Cornell University Press, 1972.
Grimes, R. N., *Carboranes,* Academic Press, 1971.
Muetterties, E. L., ed., *The Chemistry of Boron and its Compounds,* Wiley, 1967.
Muetterties, E. L. y Knoth, W. H., *Polyhedral Boranes,* Dekker, 1968.

13

elementos del grupo IIIB: aluminio, galio, indio y talio

13-1
Introducción

El aluminio es el elemento metálico más común en la corteza terrestre y se presenta en las rocas tales como feldespatos y micas. Los depósitos más accesibles son los de óxidos hidratados como la bauxita, Al_2O_3, nH_2O, y criolita, Na_3AlF_6. El Ga e In sólo aparecen como trazas en los minerales de Al y Zn. El Tl, también un elemento escaso, se recupera de las cenizas de chimenea resultantes de la combustión de piritas y otros minerales sulfurados.

El aluminio metálico tiene muchos usos y algunas de sus sales, como el sulfato (unos 10^8 kg, EE.UU. 1972) se preparan en gran escala. El galio se emplea en estado sólido como GaAs. El talio se utiliza principalmente en forma de carboxilatos de Tl(III) en síntesis orgánica.

En el capítulo 8, página 226, se estudia la situación de los elementos y su relación con el grupo Sc, Y y La; la tabla 8-3 proporciona algunas propiedades importantes de los elementos.

Los elementos son más metálicos que el boro y la química de sus compuestos es de carácter más iónico. No obstante, muchos de los compuestos se sitúan en la frontera de carácter iónico-covalente. Los cuatro elementos dan compuestos trivalentes, pero el estado monovalente adquiere más importancia a medida que se avanza desde el Ga, In hasta el Tl. En el caso del Tl los dos estados son igualmente importantes y el sistema redox $Tl^{I} - Tl^{III}$ domina su química. El ion Tl^+ está bien definido en disolución.

La razón principal de la existencia del estado monovalente radica en el decrecimiento de las fuerzas de los enlaces en los compuestos MX_3; así; en el caso de los cloruros, las energías medias de enlace son, Ga, 242; In, 206; Tl, 153, kJ mol^{-1}. Por lo tanto, existe una tendencia creciente a que tenga en par la reacción

$$MX_3 = MX + X_2$$

Los compuestos MX_3 o MR_3 se parecen a los similares BX_3 en que son ácidos Lewis, con fuerzas decrecientes en el orden: B > Al > Ga > In ~ Tl. Sin embargo, mientras todos los compuestos BX_3 son monómeros planos, los haluros de los elementos restantes tienen estructuras cristalinas en las que el número de coordinación aumenta a 4 ó 6. Del mismo modo, los alquilos inferiores de Al son dímeros mientras que los aductos con carácter ácido Lewis pueden ser también 5-coordinados, como el $(Me_3N)_2AlH_3$.

Cada uno de estos elementos forma un aquaión, $[M(H_2O)_6]^{3+}$ y da lugar a sales simples y compuestos complejos en casi todos los cuales los metales están coordinados octaédricamente.

13-2
Estado natural, aislamiento y propiedades de los elementos

El *aluminio* se prepara en gran escala a partir de la bauxita, $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (n = 1-3). Esta se purifica por disolución en NaOH acuoso y reprecipitación como $Al(OH)_3$ utilizando CO_2. El producto deshidratado se disuelve en criolita fundida y se electroliza el fundido de 800 a 1000° C. El aluminio es un metal blanco, duro y resistente. Aunque es muy electropositivo también es resistente a la corrosión ya que sobre su superficie se forma una película delgada y compacta de óxido. Con frecuencia se aplican al aluminio gruesas capas de óxido mediante un proceso electrolítico denominado anodización; estas capas recién formadas pueden colorearse por pigmentos. El aluminio es soluble en ácidos minerales diluidos, pero es "pasiva" en HNO_3 concentrado. Si se elimina el efecto protector de la capa de óxido, por ejemplo, por rayado o amalgamación, puede ocurrir un ataque rápido incluso por el agua. El metal se ataca fácilmente por NaOH en solución acuosa en caliente, por los halógenos y por diversos no metales.

El *galio, indio* y *talio* se obtienen usualmente por electrólisis de soluciones acuosas de sus sales; en los casos de Ga e In, esta posibilidad aparece como consecuencia de la gran sobretensión necesaria para el desprendimiento de hidrógeno en estos metales. Son metales blandos, blancos y comparativamente reactivos que se disuelven fácilmente en los ácidos. El talio se disuelve sólo lentamente en H_2SO_4 o HCl puesto que las sales de Tl^{I} formadas son escasamente solubles. El galio, como el Al, es soluble en NaOH en solución acuosa. Los elementos reaccionan rápidamente a temperatura ambiente o mediante calentamiento con los halógenos y con otros no metales como el azufre.

QUIMICA DEL ESTADO TRIVALENTE

13-3
Oxidos

El único óxido del aluminio es la *alúmina,* Al_2O_3. No obstante, su

simplicidad está compensada por la aparición de polimorfos y materiales hidratados cuya naturaleza depende de las condiciones de preparación. Existen dos formas de Al_2O_3, esto es, α-Al_2O_3 y γ-Al_2O_3. Otros metales trivalentes (ej., Ga, Fe) forman óxidos que cristalizan en estas mismas estructuras. Ambas presentan un ordenamiento de iones óxido en empaquetamiento compacto, pero difieren en la disposición de los cationes.

La α-Al_2O_3 es estable a altas temperaturas y también indefinidamente metaestable a temperaturas bajas. Se presenta en la naturaleza como el mineral corindón y puede prepararse por calentamiento de la γ-Al_2O_3 o de cualquier óxido hidratado por encima de 1000° C. La γ-Al_2O_3 se obtiene por deshidratación de los óxidos hidratados a bajas temperaturas (~450° C). La α-Al_2O_3 es dura y resistente a la hidratación y al ataque por los ácidos. La γ-Al_2O_3 absorbe fácilmente agua y se disuelve en los ácidos; las alúminas que se emplean en cromatografía condicionadas a las diversas reactividades son γ-Al_2O_3.

Existen varias formas hidratadas de la alúmina de estequiometrías que oscilan desde AlO·OH hasta $Al(OH)_3$. La adición de amoniaco a una disolución hirviente de una sal de aluminio produce una forma de AlO·OH conocida como *boehmita.* Una segunda forma de AlO·OH se presenta en la naturaleza como el mineral *diasporo.* El verdadero *hidróxido,* $Al(OH)_3$, se obtiene como un precipitado blanco cristalino cuando se pasa CO_2 por disoluciones alcalinas de "aluminato".

Los óxidos de galio e indio son similares pero el Tl sólo da lugar al Tl_2O_3 pardo-oscuro, que se descompone a Tl_2O a 100° C.

Los elementos forman *óxidos mixtos* con otros metales. Entre los óxidos de aluminio que contienen sólo trazas de otros iones metálicos se incluyen el rubí (Cr^{3+}) y el zafiro azul (Fe^{2+}, Fe^{3+} y Ti^{4+}). El rubí sintético, el zafiro azul y el zafiro blanco (corindón con calidad de gema) se fabrican en grandes cantidades. Entre los óxidos mixtos que contienen cantidades macroscópicas de otros elementos se incluyen los minerales *espinela,* $MgAl_2O_4$, y *crisoberilo,* $BeAl_2O_4$. La *estructura espinela* (página 120) es importante como prototipo de muchos otros compuestos $M^{II}M^{2}{}^{III}O_4$. Compuestos tales como $NaAlO_2$, que pueden obtenerse por calentamiento de Al_2O_3 con oxalato sódico a 1000°C, son también óxidos mixtos iónicos.

13-4
Haluros

Se conocen los cuatro haluros de cada elemento con una excepción. El compuesto TlI_3, que se obtiene por adición de iodo al ioduro talioso, no es ioduro de talio(III), sino más bien trioduro de talio(I), $Tl^{I}(I_3)$. Esta situación puede compararse con la inexistencia de ioduros de otros cationes oxidantes tales como Cu^{2+} y Fe^{3+}, con la excepción de que en este caso, el compuesto de baja valencia posee afortunadamente la misma estequiometría que el de alta valencia. En la tabla 13-1 se muestran los

Tabla 13-1 *Números de coordinación de átomos metálicos en haluros del grupo III*

	F	Cl	Br	I
Al	6	6	4	4
Ga	6	4	4	4
In	6	6	6	4
Tl	6	6	4	

números de coordinación de los haluros. Los fluoruros de Al, Ga e In son iónicos y poseen altos puntos de fusión (>950° C), mientras que los cloruros, bromuros y ioduros tienen puntos de fusión inferiores. Existe alguna relación entre los puntos de fusión y el número de coordinación, puesto que los haluros con número de coordinación 4 constan de moléculas dinucleares discretas (*figura 13-1*) y los puntos de fusión son bajos. Así,

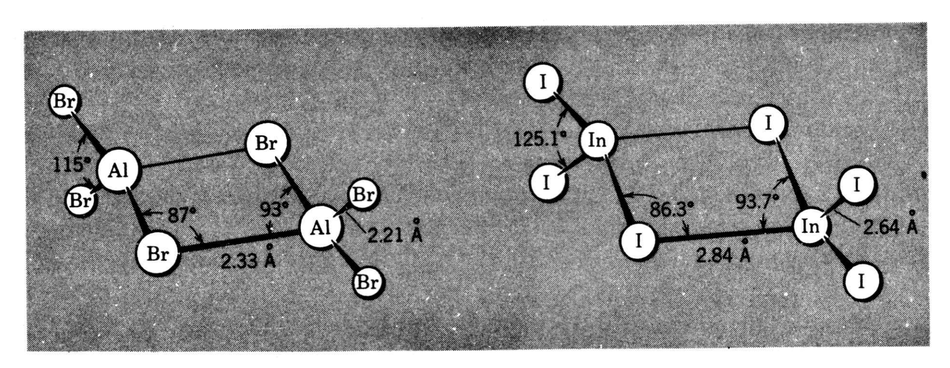


Figura 13-1 *Estructuras del* Al_2Br_6 *e* In_2I_6.

los tres cloruros tienen los puntos de fusión siguientes: $AlCl_3$, 193° C (a 1700 mm); $GaCl_3$, 78° C; $InCl_3$, 586° C. En estado de vapor, el cloruro de aluminio también es dímero, de modo que se presenta un cambio radical en el número de coordinación por vaporización. Las estructuras dímeras persisten en fase de vapor a temperaturas próximas a los puntos de ebullición, pero a temperaturas más altas se produce la disociación, formándose monómeros triangulares similares a los haluros de boro.

Los haluros covalentes se disuelven fácilmente en disolventes no polares tales como el benceno, en los que son dímeros. Como muestra la *figura 13-1,* la configuración de los átomos de halógeno alrededor de cada átomo metálico está distorsionada tetraédricamente. La formación de tales dímeros se atribuye a la tendencia de los átomos metálicos a completar sus octetes.

Los haluros de talio(III) varían mucho en cuanto a su estabilidad térmica. Aunque el TlF_3 es estable a 500° C, el $TlCl_3$ pierde cloro a unos 40° C formándose TlCl, mientras que el $TlBr_3$ pierde Br_2 a temperaturas incluso más bajas para dar primero "$TlBr_2$", que es realmente

$$Tl^{I}[Tl^{III}Br_4].$$

Los trihaluros (exceptuando a los fluoruros) son ácidos Lewis fuertes.

lo que resulta uno de los aspectos importantes de su química y de la de otros compuestos MR_3 como los alquilos y el AlH_3. Los aductos se forman bastante fácilmente con bases Lewis (incluyendo iones haluro) y en consecuencia se dividen los haluros dimerizados para formar productos tales como $Cl_3AlN(CH_3)_3$ y $AlCl_4^-$.

El cloruro y el bromuro de aluminio se utilizan especialmente como catalizadores (tipo Friedel-Crafts) en diversas reacciones. La formación de iones $AlCl_4^-$ o $AlBr_4^-$ es esencial para la acción catalítica ya que de este modo se forman simultáneamente los iones carbonio:

$$RCOCl + AlCl_3 = RCO^+ + AlCl_4^- \text{ (par iónico)}$$

$$RCO^+ + C_6H_6 \longrightarrow [RCOC_6H_6]^+ \longrightarrow RCOC_6H_5 + H^+$$

13-5

Aquaiones, oxosales y química en solución acuosa

Los elementos forman aquaiones octaédricos bien definidos $[M(H_2O)_6]^{3+}$, formándose muchas sales incluyendo haluros hidratados, sulfato, nitrato y perclorato. Los fosfatos no son muy solubles.

En solución acuosa, los iones octaédricos $[M(H_2O)_6]^{3+}$ son bastante ácidos. Para la reacción

$$[M(H_2O)_6]^{3+} = [M(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+$$

las constantes son $K_a(Al)$, $1{,}12 \times 10^{-5}$; $K_a(Ga)$, $2{,}5 \times 10^{-3}$; y $K_a(In)$.^{2} $\times 10^{-4}$; $K_a(Tl)$, $\sim 7 \times 10^{-2}$. Aunque no puede ponerse mucho énfasis sobre los números exactos, los órdenes de magnitud son importantes ya que muestran que las soluciones acuosas de las sales M^{III} están sujetas a una extensa hidrólisis. De hecho, las sales de los ácidos débiles (sulfuros, carbonatos, cianuros, acetatos y otros) no pueden existir en contacto con el agua.

Además de la reacción de hidrólisis anterior existe también una reacción de dimerización:

$$2\,AlOH^{2+}(aq) = Al_2(OH)_2^{4+}(aq) \qquad K = 600\ mol^{-1}\ (30°)$$

También se han postulado más especies complejas de fórmula general $Al[Al_3(OH)_8]_m^{m+3}$, y algunas como $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{1+}$ se han identificado en sales básicas cristalinas.

Una clase importante de sales de aluminio, los *alumbres*, son prototipos estructurales y dan su nombre a un gran número de sales parecidas formadas por otros elementos. Poseen la fórmula general $MAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ en la que M es prácticamente cualquier catión monoatómico monovalente común, excepto Li^+ que es demasiado pequeño para acomodarse sin que ocurra una pérdida de la estabilidad estructural. Los cristales se componen de $[M(H_2O)_6]^+$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ y dos iones SO_4^{2-}.

Sales del mismo tipo, $M^IM^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ que poseen las mismas estructuras, se forman por otros iones M^{3+}, incluyendo los de Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, In, Rh e Ir. Todos estos compuestos se conocen como alumbres. El término se utiliza tan generalmente, que aquellos alumbres que contienen alumino se designan de modo redundante como alumbres de aluminio.

Carboxilatos de talio. Los carboxilatos de talio, en especial el acetato y trifluoroacetato, que pueden obtenerse por disolución del óxido en el ácido, se emplean mucho en síntesis orgánica. El trifluoroacetato introduce directamente talio (véase mercuración, capítulo 29) en compuestos aromáticos para formar ditrifluoroacetatos de ariltalio, por ejemplo, $C_6H_5Tl(OOCCF_3)_2$. También actúa como un oxidante, convirtiendo fenoles para sustituidos en *p*-quinonas, por ejemplo.

Aluminatos y galatos. Los hidróxidos son anfotéricos:

$$Al(OH)_3(s) = Al^{3+} + 3OH^- \qquad K \approx 5 \times 10^{-33}$$
$$Al(OH)_3(s) = AlO_2^- + H^+ + H_2O \qquad K \approx 4 \times 10^{-13}$$
$$Ga(OH)_3(s) = Ga^{3+} + 3OH^- \qquad K \approx 5 \times 10^{-37}$$
$$Ga(OH)_3(s) = GaO_2^- + H^+ + H_2O \qquad K \approx 10^{-15}$$

De igual modo que los óxidos, los hidróxidos se disuelven también en bases y en ácidos. En contraste, los óxidos y los hidróxidos de In y Tl son puramente básicos. De acuerdo con los espectros Raman, las especies aluminato principales desde pH 8 a pH 12 parece ser un polímero con un OH puente y con Al octaédrico, pero a pH > 13 y a concentraciones inferiores a 1.5 M se produce condensación y se forma el ion $[(HO)_3AlOAl(OH)_3]^{2-}$. Esto ocurre en la sal cristalina $K_2[Al_2O(OH)_6]$ que posee un puente angular Al-O-Al.

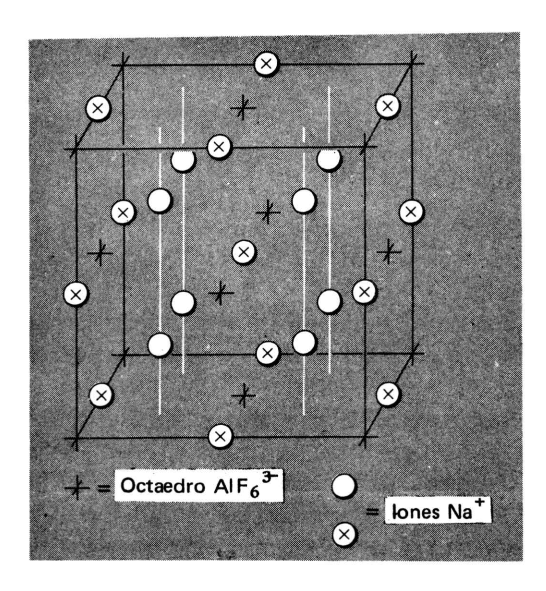


Figura 13-2 *Estructura cúbica de la criolita* Na_3AlF_6.

13-6
Compuestos complejos

Los elementos trivalentes forman complejos 4-, 5- y 6-coordinados que pueden ser catiónicos, como $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ o $[Al(OSMe_2)_6]^{3+}$, neutros, por ejemplo, $AlCl_3(NMe_3)_2$, o aniónicos, como $AlF_6{}^{3-}$ y $In(SO_4)_2{}^-$.

Una de las sales más importantes es la *criolita* cuya estructura (*figura 13-2*) es adoptada por muchas otras sales que contienen pequeños cationes y grandes aniones octaédricos y, con inversión de cationes y aniones, por muchas sales del mismo tipo como $[CO(NH_3)_6]I_3$. Dicha estructura está muy relacionada con las adoptadas por muchos compuestos de los tipos $M_2{}^+[AB_6]^{2-}$ y $[XY_6]^{2+}Z_2{}^-$. Las dos últimas estructuras son esencialmente las de fluorita (o antifluorita) (véase la *figura 4-1,* página 107, excepto en que los aniones (o cationes) son octaedros cuyos ejes están orientados paralelamente a las aristas del cubo. La relación entre las dos estructuras puede verse en la *figura 13-2,* ya que los iones Na^+ se han indicado mediante círculos abiertos O y marcados ⊗. Si todos los últimos, que comprenden el del centro y los situados en las aristas se separan, la estructura criolita llega a ser la estructura de tipo fluorita, $M_2{}^+[AB_6]^{2-}$.

Muchos de los complejos octaédricos importantes son los que poseen anillos quelatos, conteniendo algunos de los típicos β-dicetonas, pirocatecol (13-I), ácidos dicarboxílicos (13-II) y 8-quinolinol (13-III). Los complejos neutros son solubles en disolventes orgánicos pero insolubles en el agua.

$$\left[\left(C_6H_4\langle{}^{O}_{O}\rangle M\right)_3\right]^{3-} \qquad \left[\left(\begin{matrix}O{=}C{-}O\\ |\\ O{=}C{-}O\end{matrix}\rangle M\right)_3\right]^{3-} \qquad \left(C_9H_6N{-}O\rangle M\right)_3$$

13-I 13-II 13-III

Los acetilacetonatos poseen puntos de fusión bajos (< 200° C) y se vaporizan sin descomposición. Los complejos aniónicos se aislan en forma de sales de grandes cationes monovalentes. Los 8-quinolinolatos se utilizan con propósitos analíticos.

Los cuatro elementos forman *alcóxidos,* pero sólo son importantes los de aluminio. El isopropóxido se usa mucho en química orgánica para catalizar la reducción de aldehídos y cetonas por alcoholes o viceversa (reacciones de Meerwein-Ponndorf-Oppenauer-Verley). Los alcóxidos pueden obtenerse por las reacciones

$$Al + 3ROH \xrightarrow[\text{catalizador, en caliente}]{1\%\ HgCl_2\ \text{como}} (RO)_3Al + \tfrac{3}{2}H_2$$

$$AlCl_3 + 3RONa \xrightarrow{ROH} (RO)_3Al + 3NaCl$$

Los alcóxidos se hidrolizan vigorosamente en el agua. El *tert*-butóxido es un dímero cíclico (13-IV) en los disolventes, mientras que el isopropóxido es un tetrámero (13-V) a temperaturas ordinarias y un trímero a temperaturas

13-IV

13V

altas. Los grupos alcoxilo terminales y puentes pueden distinguirse por los espectros rmn. Otros alcóxidos forman dímeros y trímeros.

13-7
Hidruros complejos

La química más importante del Al y Ga es la de los aniones hidruro tetraédricos, AlH_4^- y GaH_4^-, que son similares al BH_4^- (página 274). Las estabilidades térmicas y químicas varían con la capacidad del grupo MH_3 para actuar como receptor en la reacción

$$MH_3 + H^- = MH_4^-$$

El orden es B > Al > Ga. Así, el $LiGaH_4$ se descompone lentamente incluso a 25° C a LiH, Ga e H_2 y es un agente reductor más suave que el $LiAlH_4$. En forma similar, aunque el BH_4^- es estable en el agua, las sales de Al y Ga son hidrolizadas por el agua con gran rapidez y, con frecuencia, de manera explosiva:

$$MH_4^- + 4H_2O = 4H_2 + M(OH)_3 + OH^-$$

El compuesto más importante es el *tetrahidruroaluminato de litio* que se utiliza mucho en química orgánica e inorgánica como agente reductor, siendo capaz de llevar a cabo muchas reducciones que de otro modo resultarían tediosas o difíciles, por ejemplo $-COOH$ a $-CH_2OH$. Es un sólido cristalino, no volátil, de color blanco cuando está puro, pero normalmente gris. Es estable por debajo del 120° C y es soluble en éter dietílico, tetrahidrofurano y glimas.

Las sales de Al y Ga se obtienen por la reacción

$$4LiH + MCl_3 \xrightarrow{Et_2O} LiMH_4 + 3LiCl$$

La sal sódica, $NaAlH_4$ puede obtenerse por interacción directa:

$$Na + Al + 2H_2 \xrightarrow[150°/2000psi]{THF} NaAlH_4$$

La sal se precipita con tolueno y se convierte en la de Li:

$$NaAlH_4 + LiCl \xrightarrow{Et_2O} NaCl(s) + LiAlH_4$$

Los hidruros MH_3 pueden obtenerse como polvos polimerizados blancos por acción de H_2SO_4 o $LiMH_4$ en tetrahidrofurano. Existen muchos aductos con éteres, aminas y de otros tipos, por ejemplo, $AlH_3(NMe_3)$ y $AlH_3(NMe_3)_2$.

13-8
Compuestos de valencia baja

Puesto que la configuración electrónica externa es ns^2np, los compuestos monovalentes son posibles en principio. El aluminio forma tales especies sólo a altas temperaturas en fase gaseosa, por ejemplo,

$$AlCl_3(s) + 2Al(s) \rightleftharpoons 3AlCl(g)$$

Se conocen algunos compuestos de galio(I) e indio(I), los denominados dicloruros "$GaCl_2$" que son realmente $Ga^I[Ga^{III}Cl_4]$.

El talio posee un estado monopositivo bien definido. En solución acuosa es marcadamente más estable que el Tl^{III}:

$$Tl^{3+} + 2e = Tl^+ \qquad E° = +1.25\ V$$

El ion Tl^+ no es muy sensible al pH, aunque el ion Tl^{3+} se hidroliza bastante a $TlOH^{2+}$ y al óxido coloidal incluso a pH 1-2.5. El potencial redox es, por tanto, muy dependiente del pH y de la presencia de aniones complejantes. Por ejemplo, la presencia de Cl^- estabiliza Tl^{3+} más (por formación de complejos) que Tl^+ y, en consecuencia, disminuye el potencial.

El ion Tl^+ incoloro posee un radio de 1.54 Å, comparable a los de K^+, Rb^+ y Ag^+ (1.44, 1.58 y 1.27 Å). De este modo se parece a los iones alcalinos en algunos aspectos y al ion Ag^+ en otros. Puede sustituir al K^+ en ciertos enzimas y tiene una utilización potencial similar a la del potasio. En las sales cristalinas, el ion Tl^+ está usualmente 6- u 8-coordinado. El hidróxido amarillo es inestable y forma el óxido negro Tl_2O a unos 100° C. El óxido y el hidróxido son solubles en el agua dando disoluciones

fuertemente básicas. Estas absorben dióxido de carbono del aire aunque el TlOH es una base más débil que el KOH. Muchas sales taliosas, por ejemplo, Tl_2SO_4, Tl_2CO_3 o $TlCO_2CH_3$ tienen solubilidades un poco menores que las de las correspondientes sales de K^+ pero en otros aspectos son similares y con frecuencia isomorfas con ellas. El fluoruro talioso es soluble en agua pero los restantes haluros son escasamente solubles. El cloruro talioso también se parece al AgCl en que es fotosensitivo cuando se expone a la luz pero se diferencia en que es insoluble en amoniaco. Los compuestos de talio son muy venenosos y en trazas pueden causar la pérdida del cabello.

Cuestionario

A

1. ¿Qué es y cómo se purifica la bauxita para la producción del Al? ¿Dónde está Baux de la que el mineral toma su nombre?
2. ¿Por qué el aluminio es resistente al aire y el agua incluso a pesar de ser muy electropositivo?
3. ¿Cuál es la fórmula y la estructura del *a*) corindón, *b*) el mineral espinela?
4. ¿Cuál es la naturaleza química del rubí?
5. ¿Cuál es la naturaleza estructural de los trihaluros trímeros, M_2X_6? ¿Por qué es ésta una estructura favorable? A mayores temperaturas ¿qué les pasa a estas moléculas?
6. ¿De qué iones consta la sustancia TlI_3?
7. Explicar por qué no existe algo como una solución acuosa de $Al(CN)_3$ o $Al_2(CO_3)_3$.
8. Mencionar algunos compuestos principales de Tl^I y sus propiedades fundamentales.
9. ¿Qué es *un* alumbre? ¿Cuáles son las especies presentes en un alumbre cristalino?
10. Dar la fórmula de la criolita, su uso industrial principal y su estructura. ¿Cuál es la relación entre esta estructura y la de la fluorita?
11. ¿De qué modo son diferentes las reactividades del BH_4^- y AlH_4^-?
12. Comparar las propiedades del B_2O_3 y Al_2O_3.
13. Aunque el $AlCl_3$ es un ácido Lewis fuerte como el BCl_3, el AlF_3 no se parece al BF_3. Explicar este hecho.
14. ¿Cuáles son las áreas *principales* de analogía entre las químicas del By Al?
15. ¿Cómo se prepara el $LiAlH_4$? ¿Por qué se produce explosión en contacto con el gua mientras que el $LiBH_4$ es soluble en ésta?

B

1. Analizar las razones por las que el $Tl^{III}I_3$ es inestable respecto al $Tl^{I}I_3$ mientras que lo contrario es cierto para el Al, Ga e In. Considerar factores tales como: energía del enlace Tl^{III}–I, potenciales de oxidación-reducción y energía reticulares en función del tamaño iónico.
2. ¿Qué factores influyen en la preferencia de los fluoruros y cloruros por las estructuras de coordinación seis mientras que los bromuros y ioduros prefieren las de coordinación cuatro?

3. ¿Mediante qué pruebas experimentales, distintas a las de cristalografía de rayos-X, puede establecerse la naturaleza verdadera del "$GaCl_2$" como $Ga^{I}[Ga^{III}Cl_4]$?
4. Mostrar que la separación del número necesario de cationes de la estructura cristalina de tipo criolita para formar la de tipo fluorita está en proporción correcta con las fórmulas. Para hacer esto considere cuantos iones de tipo $[AB_6]^{2-, 3-}$ existen por celda unidad.
5. Por interacción del Al con los alcoholes empleando cloruro mercúrico como catalizador se producen los alcóxidos; el isopropóxido se emplea en química orgánica y en disolventes es un tetrámero. Escribir la estructura y decir cómo puede demostrarse ésta por técnicas diferentes a la difracción o rayos X.
6. Analizar las estructuras electrónicas y la situación en la tabla periódica de los grupos Al, Ga, In, Tl y Sc, Y, La y Ac. Comparar las características principales de su química y estudiar las razones de cualquier diferencia o semejanza.
7. Escribir un ensayo sobre los óxidos mixtos que contienen iones M^{3+}
8. Describir lo que ocurre cuando el $AlCl_3$ anhidro se disuelve en el agua y la solución se hace progresivamente más alcalina hasta alcanzar un pH 11.
9. Mostrar con ecuaciones cómo funciona el $AlCl_3$ como catalizador Friedel-Crafts.
10. ¿Por qué el par Tl^{+}/Tl^{3+} es sensible al pH y a la presencia de aniones complejantes?

Capítulo 13
Guía de estudio

Lecturas complementarias

Cucinella, S., Mazzei, A., y Marconi, W., "Synthesis and Reactions of Aluminum Hydride Derivatives", *Inorg. Chim. Acta. Rev., 4,* 51 (1970).

Greenwood, N. N., "The Chemistry of Gallium," *Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 5,* 91 (1963).

Lee, A. G., *The Chemistry of Thallium,* Elsevier, 1971.

Lee, A. G., "Coordination Chemistry of Thallium (I)," *Coord, Chem. Revs., 8,* 289 (1972).

Nesmeyanov, A. N. y Sokolik, R. A., *The Organocompounds of B, Al, Ga, In and Tl,* North Holland, 1967.

Sheka, I. A., Chans, I. S., y Mityureva, T. T., *The Chemistry of Gallium,* Elsevier, 1966.

14

carbono

14-1
Introducción

Existen más compuestos conocidos de carbono que de cualquier otro elemento, excepto el hidrógeno. A la mayoría se les considera mejor como sustancias orgánicas. En este capítulo estudiaremos ciertos compuestos considerados tradicionalmente "inorgánicos" y en el capítulo 29 se tratarán los compuestos organometálicos o, más exactamente, los compuestos orgánicos de elementos en los que existen enlaces al carbono, tales como Fe-C, P-C, Si-C, Al-C, etc.

La estructura electrónica del C en su estado fundamental es $1s^2 2s^2 2p^2$, de modo que para alcanzar su covalencia normal cuatro, el átomo debe ser promovido a un estado de valencia $2s2p_x2p_y2p_z$ (véase la página 83). El ion C^{4+} no se produce en ningún proceso químico normal, pero el C^{4-} puede existir posiblemente en algunos carburos de los metales más electropositivos.

Se han detectado algunos cationes, aniones y radicales como especies transitorias en reacciones orgánicas y se conocen ciertas especies estables de estos tipos. Se conocen iones como *carbonio*, por ejemplo $(C_6H_5)_3C^+$ o *carbaniones*, por ejemplo $(NC)_3C^-$ que pueden ser estables sólo cuando la carga está ampliamente deslocalizada sobre los grupos unidos.

Las especies de carbono divalente o *carbenos*, $:CR_1R_2$ tienen una importante función en muchas reacciones pero son fuertemente reactivas. Pueden estabilizarse mediante enlace a metales de transición y se conocen muchos compuestos carbenos metálicos (sección 29-17).

Puede considerarse que las especies divalentes de algunos de los restantes elementos del grupo IV tales como $:SiF_2$ o $:SnCl_2$ poseen un comportamiento similar al de los carbenos.

Una característica única del carbono es su tendencia a enlazarse consigo mismo en cadenas o anillos, no sólo mediante enlaces simples, C-C, sino también por formación de enlaces múltiples, $C=C$ o $C\equiv C$. El azufre y el silicio también son elementos con bastante tendencia a la *concatena-*

ción, como se denomina a este auto-enlace, pero en un grado bastante inferior al del carbono. La razón de la estabilidad térmica de las cadenas de carbono es la gran fuerza intrínseca del enlace simple C-C, 356 kJ mol^{-1}. El enlace Si-Si (226) es más débil pero otro factor importante es que los enlaces Si-O son mucho más fuertes que los C-O (368 kJ mol^{-1}; 336 kJ mol^{-1}). Por lo tanto, con la energía de activación necesaria, los compuestos con enlaces Si-Si se convierten de modo muy exotérmico en otros con enlaces Si-O.

14-2
Alotropía del carbono: diamante; grafito

Las dos formas del carbono más conocidas, diamante y grafito, se diferencian en sus propiedades físicas y químicas debido a las diferencias existentes en la ordenación y enlace de los átomos (capítulo 8, página 207). El diamante es más denso que el grafito (3.51 g cm^{-3}; 2.22 g cm^{-3}) pero el grafito es el más estable, por 2.9 kJ mol^{-1} a 300 K y 1 atm de presión. A partir de las densidades se deduce que para transformar grafito en diamante debe aplicarse presión. Partiendo de las propiedades termodinámicas de los alótropos se calcula que éstos deben estar en equilibrio a 300 K bajo una presión de 15 000 atm. Puesto que el equilibrio se alcanza con extremada lentitud a esta temperatura, la estructura del diamante persiste bajo condiciones ordinarias.

Los diamantes pueden producirse a partir del grafito únicamente aplicando grandes presiones, y se necesitan temperaturas altas para lograr una gran velocidad de conversión. Los diamantes que se presentan en la naturaleza deben haberse formado cuando aquellas condiciones se dieron en los procesos geológicos.

Hasta 1955 se publicó el éxito alcanzado en una síntesis de diamantes a partir de grafito. Aunque el grafito puede convertirse directamente en diamante a unos 3000 K y presiones superiores a 125 kbar, se utiliza un metal de transición, Cr, Fe o Pt, como catalizador, con objeto de obtener velocidades útiles de conversión. Parece ser que se forma sobre el grafito una película delgada de metal fundido que disuelve parte de aquél y lo reprecipita como diamante, que es menos soluble. Los diamantes hasta 0.1 quilate (20 mg) y de alta calidad industrial pueden producirse en serie a precios competitivos. Se han hecho algunos diamantes con calidad de gemas pero su costo, hasta ahora, ha sido prohibitivo. El diamante arde en el aire a una temperatura de 600 a 800° C pero su reactividad química es mucho menor que la del grafito o del carbono amorfo.

Grafito. Las muchas formas del carbono amorfo, tales como carbones animales, hollín y negro de humo, son todas realmente formas microcristalinas del grafito. Las propiedades físicas de estos materiales están determinadas fundamentalmente por la naturaleza y extensión del área de sus superficies. Las formas finamente divididas que presentan superficies relativamente vastas con fuerzas de atracción sólo parcialmente saturadas, absor-

ben fácilmente grandes cantidades de gases y solutos de las disoluciones. Los carbones activos impregnados con paladio, platino u otros metales se utilizan ampliamente como catalizadores industriales.

Un aspecto importante de la tecnología del grafito es la producción de fibras muy fuertes por pirólisis a temperaturas iguales o superiores a 1500° C, o de fibras polímeras orgánicas orientadas, por ejemplo, las de poliacrilonitrilo, ésteres poliacrílicos o celulosa. Cuando se incorporan a los plásticos, los materiales reforzados son ligeros y de gran resistencia. Pueden fabricarse otras formas del grafito tales como espumas, laminillas (panes) 0 grafito acicular.

La estructura de capas poco compacta del grafito permite que muchas moléculas e iones penetren entre las capas para formar los denominados *compuestos laminares o de intercalación.* Algunos de ellos pueden formarse espontáneamente cuando el reactivo y el grafito entran en contacto. Algunos ejemplos de reactivos son los metales alcalinos, halógenos y haluros metálicos y óxidos, por ejemplo, $FeCl_3$ y MoO_3.

Carburos. La interacción directa del carbono con metales u óxidos metálicos a altas temperaturas da como resultado la formación de compuestos denominados generalmente carburos. Los de los metales electropositivos se comportan como si contuvieran iones C^{4-} o $C_2{}^{2-}$ y reaccionan con el agua formando hidrocarburos, por ejemplo,

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

$$Ca^{2+}C_2{}^{2-} + 2H_2O = Ca(OH)_2 + HC{\equiv}CH$$

Los metales de transición forman *carburos intersticiales* en los que los átomos de carbono ocupan huecos octaédricos en el empaquetamiento compacto de átomos metálicos. Dichos materiales por lo general son muy duros, conductores eléctricos y poseen puntos de fusión muy grande (3000 a 4800° C). Los metales más pequeños, Cr, Mn, Fe, Co y Ni forman carburos con carácter intermedio entre los típicamente iónicos y los intersticiales y sufren hidrólisis por el agua o ácidos diluidos.

El silicio y boro forman SiC y B_4C, que son también muy duros, infusibles y químicamente inertes. El carburo de silicio posee estructura de tipo diamantino en la que los átomos de C y Si están rodeados cada uno de ellos por cuatro de la otra clase en disposición tetraédrica. Bajo el nombre de "carborundo" se emplea en instrumentos cortantes y abrasivos.

COMPUESTOS INORGANICOS DEL CARBONO

14-3
Monóxido de carbono

Este gas tóxico incoloro (pe −190° C) se forma cuando se quema carbón en defecto de oxígeno. A cualquier temperatura existe el equilibrio

$$2CO(s) = C(s) + CO_2(s)$$

pero se logra con rapidez sólo a altas temperaturas. El monóxido de carbono se obtiene comercialmente junto con hidrógeno (sección 9-1) por reacción de vapor de agua con carbón al rojo, o por combustión parcial de hidrocarburos y mediante la reacción:

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O$$

La mezcla de CO y H_2 ("gas de síntesis") es muy importante comercialmente y se usa en el proceso de hidroformilación (capítulo 30) y en la síntesis del metanol. El monóxido de carbono se forma también cuando se utiliza carbón en procesos de reducción, por ejemplo, de fosfato cálcico para obtener fósforo (página 331), en los gases de escape de los automóviles, etc. El monóxido de carbono es liberado asimismo por ciertas plantas marinas y se presenta en la atmósfera.

Formalmente, el monóxido de carbono es el anhídrido del ácido fórmico (HCOOH), aunque éste no es un aspecto importante de su química. A pesar de que el CO es una base excepcionalmente débil, una de sus propiedades importantes es su capacidad para actuar como ligando de metales de transición. El enlace metal –CO implica cierto tipo de enlace múltiple $d\pi - p\pi$ que se estudia en el capítulo 28. La toxicidad del CO proviene de su capacidad para unirse al átomo de Fe de la hemoglobina de la sangre (capítulo 31). Solamente el hierro y el níquel reaccionan directamente con el CO (capítulo 28) bajo condiciones prácticas.

14-4
Dióxido de carbono y ácido carbónico

El dióxido de carbono se presenta en la atmósfera (300 ppm), en los gases volcánicos y en disolución sobresaturada en ciertos manantiales de agua. Se produce en gran escala en procesos de fermentación, en la calcinación de la caliza y en todas las formas de combustión del carbón y de compuestos de carbono. Asimismo, participa en ciclos geoquímicos y en la fotosíntesis. En el laboratorio se forma por acción del calor o de los ácidos sobre los carbonatos. El dióxido de carbono sólido (sublima a −78.5° C) o "hielo seco" se emplea para refrigeración.

El dióxido de carbono es el anhídrido del ácido simple más importante del carbono, el "ácido carbónico". Para muchos fines, se dan a continuación las constantes de disociación ácida del "ácido carbónico" en solución acuosa:

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4.16 \times 10^{-7}$$

$$\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.84 \times 10^{-11}$$

El cociente de equilibrio de la primera ecuación es incorrecto puesto que no todo el CO_2 disuelto y sin disociar se encuentra como H_2CO_3. La mayor parte del CO_2 disuelto se encuentra libre e hidratado, de manera que la primera constante de disociación correcta, utilizando la concentración real de H_2CO_3, tiene un valor mucho mayor, aproximadamente igual a 2×10^{-4}, más de acuerdo (véase la página 274) con la estructura $(HO)_2CO$.

La velocidad que se mide a la que el CO_2 se pone en equilibrio con el H_2CO_3 y sus productos de disociación cuando se burbujea en el agua es lenta. Esto se debe a que puede distinguirse analíticamente entre el H_2CO_3 y el CO_2 libre e hidratado, $CO_2(aq)$. Esta lentitud posee la mayor importancia en química industrial, analítica y biológica.

La lentitud de la reacción puede mostrarse por adición de una solución acuosa saturada de CO_2, por una parte, y de ácido acético diluido por otra, a soluciones de NaOH diluido que contienen fenolftaleina como indicador. La neutralización del ácido acético es instantánea mientras que en la del CO_2 transcurren varios segundos hasta que se desvanezca el color.

La hidratación del CO_2 se produce en dos etapas. Para pH < B el mecanismo principal es la hidratación directa del CO_2:

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3 \qquad \text{(Lenta)}$$
$$H_2CO_3 + OH^- = HCO_3^- + H_2O \qquad \text{(Instantánea)} \qquad (14\text{-}1)$$

La ley de velocidad es de pseudoprimer orden,

$$\frac{-d(CO_2)}{dt} = k_{CO_2}(CO_2); \quad k_{CO_2} = 0.03 \text{ seg}^{-1}$$

A pH > 10 la reacción que predomina es la directa entre el CO_2 y OH^-:

$$CO_2 + OH^- = HCO_3^- \qquad \text{(Lenta)}$$
$$HCO_3^- + OH^- = CO_3^{2-} + H_2O \qquad \text{(Instantánea)} \qquad (14\text{-}2)$$

donde la ley de velocidad es

$$\frac{-d(CO_2)}{dt} = k_{OH}(OH^-)(CO_2); \quad k_{OH^-} = 8500 \text{ seg}^{-1}(\text{mol/l})^{-1}$$

Por supuesto, esto puede interpretarse simplemente como la catálisis básica de (14-1). En el intervalo de pH 8-10 los dos mecanismos son importantes. Para cada reacción de hidratación (14-1, 14-2) existe una reacción correspondiente de deshidratación:

$$H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2$$

$$HCO_3^- \longrightarrow CO_2 + OH^-$$

Por lo tanto, para el equilibrio

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons CO_2 + H_2O$$

$$K = \frac{(CO_2)}{(H_2CO_3)} = \frac{k_{H_2CO_3}}{k_{CO_2}} = \text{aprox. } 600 \qquad (14\text{-}3)$$

A partir de (14-3) se deduce que la constante de ionización verdadera del H_2CO_3, K_a, es mayor que la constante aparente, como acabamos de ver.

14-5
Compuestos con enlaces C-N; cianuros y compuestos relacionados

Un área importante de la química "inorgánica" del carbono es la de los compuestos con enlaces C-N . Las especies más importantes son los iones cianuro, cianato y tiocianato y sus derivados.

1. *Cianógeno, $(CN)_2$*. Este gas inflamable (pe −21° C) es estable a pesar del hecho de su gran carácter endotérmico (ΔHf_{298} = kJ mol^{-1}). Puede obtenerse por oxidación catalítica en fase gaseosa del HCN mediante NO_2

$$2HCN + NO_2 \longrightarrow (CN)_2 + NO + H_2O$$

$$NO + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow NO_2$$

El cianógeno puede obtenerse también por oxidación en solución acuosa de CN^- empleando CU^{2+} (véase la reacción $Cu^{2+} - I^-$):

$$Cu^{2+} + 2CN^- \longrightarrow CuCN + \tfrac{1}{2}(CN)_2$$

o peroxodisulfato acidificado. El $(CN)_2$ seco se obtiene por la reacción:

$$Hg(CN)_2 + HgCl_2 \longrightarrow Hg_2Cl_2 + (CN)_2$$

Aunque el $(CN)_2$ puro es estable, el gas impuro puede polimerizarse a una temperatura de 300° C a 500° C. El cianógeno se disocia en radicales CN y, como los halógenos, puede adicionarse oxidativamente a los átomos metálicos de valencia más baja (capítulo 30) formando dicianocomplejos, por ejemplo,

$$(Ph_3P)_4Pd + (CN)_2 \longrightarrow (Ph_3P)_2Pd(CN)_2 + 2Ph_3P$$

Una semejanza adicional con los halógenos es la desproporcionación en solución básica:

$$(CN)_2 + 2OH^- \longrightarrow CN^- + OCN^- + H_2O$$

Termodinámicamente, esta reacción puede ocurrir en solución ácida, pero es rápida únicamente en medio básico. Una mezcla estequiométrica de O_2 y $(CN)_2$ arde produciendo una de las llamas más caloríficas (unos 5050° K) que se conocen en una reacción química.

2. *Cianuro de hidrógeno.* Como los haluros de hidrógeno, el HCN es una sustancia molecular covalente pero capaz de disociarse en solución acuosa. Es un gas incoloro muy venenoso (aunque menos que el H_2S) y se desprende cuando los cianuros se tratan con ácidos. El HCN líquido (pe 25.6° C) posee una constante dieléctrica muy grande (107 a 25° C) que se debe (como en el agua) a la asociación de moléculas polares mediante enlace de hidrógeno. El HCN líquido es inestable y puede polimerizarse violentamente en ausencia de estabilizadores: la polimerización en soluciones acuosas está inducida por la luz ultravioleta.

Se cree que el cianuro de hidrógeno fue una de las pequeñas moléculas existentes en la atmósfera primitiva de la Tierra, y ha sido una fuente o intermedio importante para la formación de especies químicas con importancia biológica. Por ejemplo, bajo presión y en presencia de trazas de amoniaco y agua, al HCN se pentameriza a adenina.

En solución acuosa, el HCN es un ácido muy débil, $pK_{25°} = 9.21$, hidrolizándose mucho las soluciones de cianuros solubles, pero el líquido puro es un ácido fuerte.

El cianuro de hidrógeno se obtiene industrialmente a partir de CH_4 y NH_3 mediante las reacciones

$$2CH_4 + 3O_2 + 2NH_3 \xrightarrow[> 800°]{\text{Catalizador}} 2HCN + 6H_2O \qquad \Delta H = -475 \text{ kJ mol}^{-1}$$

o bien

$$CH_4 + NH_3 \xrightarrow[\text{Pt}]{1200°} HCN + 3H_2 \qquad \Delta H = +240 \text{ kJ mol}^{-1}$$

El cianuro de hidrógeno tiene muchos usos industriales. Puede añadirse directamente a los alquenos; por ejemplo, el butadieno forma adiponitrilo, $NC(CH_2)_4CN$ (para Nylon) en presencia de catalizadores de alquilfosfito de Ni cerovalente que actúan mediante adición oxidativa y reacciones de transferencia (capítulo 30).

3. *Cianuros.* El cianuro sódico se fabrica fundiendo cianamida cálcica con carbón y carbonato sódico:

$$CaCN_2 + C + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 + 2NaCN$$

El cianuro se lixivia con agua. El $CaCN_2$ se obtiene de forma impura contaminando con CaO, CaC_2, C, etc., por la interacción:

$$CaC_2 + N_2 \xrightarrow[1100° \text{C}]{\text{aprox.}} CaNCN + C$$

El ion lineal NCN^{2-} es isoestructural e isoelectrónico con el CO_2. La propia cianamida, H_2NCN, puede obtenerse por acidificación de CaNCN.

El producto comercial es el dímero, $H_2NC(=NH)NHCN$, que contiene también bastante proporción del tautómero que a su vez contiene el *grupo carbodiimida* sustituido, $H_2N-C(=NH)-N=C=NH$. Las organocarbodiimidas son reactivos sintéticos importantes en química orgánica y el $CH_3N=C=NCH_3$ es lo bastante estable como para ser aislado.

El cianuro sódico puede obtenerse también por la reacción

$$NaNH_2 + C \xrightarrow{500-600^\circ} NaCN + H_2$$

Los cianuros de los metales electropositivos son solubles en agua pero los de Ag^I, Hg^I y Pb^{II} son muy insolubles. El ion cianuro es muy importante como ligando (capítulo 28), y se conocen muchos cianocomplejos de metales de transición, Zn, Cd, Hg, etc.; algunos, como $Ag(CN)_2^-$ y $Au(CN)_2^-$ son de importancia técnica y otros se emplean analíticamente. Los complejos se parecen a veces a los halogenocomplejos, por ejemplo, $Hg(CN)_4{}^{2-}$ y $HgCl_4{}^{2-}$, pero existen otras clases. La fusión de cianuros alcalinos con azufre da el ion *tiocinato,* SCN^-.

14-6
Compuestos con enlaces C-S

Disulfuro de carbono, CS_2. Este líquido muy tóxico (pe 46° C), por lo general de color amarillo pálido, se prepara en gran escala por interacción de metano y azufre sobre catalizadores de sílice o alúmina a ~ 1000° C.

$$CH_4 + 4S = CS_2 + 2H_2S$$

Además de ser muy inflamable al aire, el CS_2 es una molécula muy reactiva y posee una química extensa, bastante de la cual es de naturaleza orgánica. Se utiliza para preparar industrialmente tetracloruro de carbono:

$$CS_2 + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$$

El disulfuro de carbono es una de las moléculas pequeñas que sufren fácilmente la "reacción de inserción" (capítulo 30) donde el grupo $-S-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-$ se inserta entre los átomos Sn-N, Co-Co, u otros enlaces. De este modo, empleando dialquilamidas de titanio se obtienen ditiocarbamatos:

$$Ti(NR_2)_4 + 4CS_2 \longrightarrow Ti(S_2CNR_2)_4$$

La molécula CS_2 puede actuar también como ligando, de modo que se encuentre unida o como molécula donante a través del azufre o añadida oxidativamente (capítulo 30) para formar un anillo de tres miembros como el (14-I):

$$\mathrm{(Ph_3P)_2Pt(\eta^2\text{-}CS_2)}$$

14-I

Reacciones importantes del CS_2 son las que implican ataques nucleofílicos sobre el carbono por iones OR^- y SH^- y por aminas primarias y secundarias que conducen en solución básica a xantatos, tiocarbonatos y ditiocarbamatos, respectivamente; por ejemplo:

$$\left.\begin{array}{l} RO^- \\ HS^- \\ R_2HN \end{array}\right\} + S{=}C{=}S \longrightarrow \left\{\begin{array}{ll} ROCS_2^- & \text{xantato} \\ CS_3^{2-} & \text{tiocarbonato} \\ R_2NCS_2^- & \text{ditiocarbamato} \end{array}\right.$$

Los *ditiocarbamatos* se preparan normalmente como sales Na por acción de aminas primarias o secundarias sobre CS_2 en presencia de NaOH. Los ditiocarbamatos de Zn, Mn y Fe se usan como fungicidas en la agricultura y las sales de Zn se utilizan como aceleradores en la vulcanización del caucho.

Los ditiocarbamatos forman muchos complejos con los metales. El grupo CS_2^- de los ditiocarbamatos, de los xantatos, tioxantatos y tiocarbonatos se quelata normalmente como se muestra en (14-II); no obstante se conocen ditiocarbamatos monodentados y de tipo puente.

$$M(\kappa^2\text{-}S_2C\text{—}X) \qquad X = NHR \text{ o } NR_2,\ OR \text{ o } SR,\ O, S \text{ o } S\text{—}S$$

14-II

Por oxidación de soluciones acuosas mediante H_2O_2, Cl_2 o $S_2O_8^{2-}$, se obtienen los *disulfuros tiourámicos,* por ejemplo,

$$I_2 + 2Me_2NCS_2^- \longrightarrow Me_2NC({=}S)\text{—}S\text{—}S\text{—}C({=}S)NMe_2 + 2I^-$$

Los disulfuros tiourámicos, que son oxidantes muy fuertes, se usan como iniciadores de polimerización (ya que cuando se calientan se forman radicales) y como aceleradores de la vulcanización. El disulfuro tetraetiltiourámico es el "Antabuso", un agente de tratamiento y ayuda para la alergia al etanol.

Cuestionario

A

1. La estructura electrónica del C en su estado fundamental es $ls^2 2s^2 2p_x 2p_y$. ¿Por qué el carbono forma usualmente cuatro enlaces simples y no dos?
2. Dar ejemplos de un ion carbonio estable, un carbanión y un radical libre. ¿Qué es un carbeno?
3. ¿Qué se entiende por concatenación? ¿Por qué el silicio tiene una tendencia mucho menor a la concatenación que el carbono? ¿Puede decirse lo mismo del nitrógeno?
4. Describir la síntesis y propiedades principales del diamante.
5. ¿Qué es el grafito? Dibujar su estructura y explicar por qué sus propiedades difieren de las del diamante.
6. Relacionar los modos de obtención del CO.
7. Relacionar los modos de preparación del CO_2.
8. ¿Hacia dónde se desplaza el equilibrio en la reacción:

$$CO_2(aq) + 2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-?$$

9. ¿Por qué el $CaCO_3$ se disuelve en mucho en agua saturada de CO_2? Escribir las ecuaciones ajustadas de las reacciones correspondientes.
10. ¿Cómo se obtendría cianógeno en el laboratorio? Escribir las ecuaciones ajustadas.
11. Relacionar las analogías entre $(CN)_2$ y CN^- y Cl_2 y Cl^-.
12. ¿Por qué las soluciones de KCN en agua son alcalinas?
13. Decir la síntesis industrial y propiedades principales del cianuro de hidrógeno.
14. ¿Cómo se prepara el CS_2? Escribir las ecuaciones de su reacción con C_2H_5ONa en etanol y con $(C_2H_5)_2NH$ en presencia de NaOH en solución acuosa.
15. ¿Cómo se convertiría $BaCO_3$ marcado con ^{13}Co ^{14}C, que es la fuente usual de carbono marcado, en *a*) $Ni(*CO)_4$, *b*) $*C_2H_2$, *c*) $*CH_4$, *d*) $*CS_2$ y *e*) $*CH_3OH$?

B

1. Describa con detalle lo que ocurre cuando el $CO_2(g)$ se disuelve en agua.
2. La longitud del enlace C-C en el grafito es 1,42 Å. ¿Cómo se la compara con la del *a*) diamante, *b*) etileno, *c*) benceno? ¿Cómo se explicaría el orden de enlace del enlace C-C en el grafito?
3. Escribir el esquema de orbitales moleculares de las moléculas isoelectrónicas CO y N_2. ¿Las diferencias sugieren asimismo diferencias importantes en su química?
4. Dibujar las estructuras y orbitales moleculares de las moléculas isoelectrónicas dióxido de carbono y aleno. ¿Qué serie de diferencia en su química cabe esperar?
5. El HCN puede dar mediante polimerización, dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros y polímeros. Escribir algunas estructuras probables para estas moléculas.

6. Explicar por qué el HCN es un ácido débil en solución acuosa aunque en estado puro es un ácido fuerte.
7. ¿Cuál es el mecanismo probable para que por reacción de $Sn(NEt_2)_4$ con CS_2 se forme un ditiocarbamato?
8. Los ditiocarbamatos de zinc son dímeros. Proponer una estructura.
9. ¿Cómo se prepara la cianamida? ¿Cuál es su estructura? Esta sustancia se trimeriza industrialmente a melamina (para plásticos), o 2,4,6-triamino-1,3,5-triazina. ¿Cuál es el camino probable para que ocurra esto?

Capítulo 14
Guía de estudio

Objetivos. La mayoría de la química del carbono elemental constituye el campo de la química orgánica. Sin embargo, el químico inorgánico está relacionado legítimamente con ciertos aspectos que son muy importantes y que tradicionalmente no se han incluido en el dominio de la química orgánica. Estos incluyen casi toda la química del propio elemento, de los compuestos en los que el carbono se combina con metales y metaloides y con bastante de la química de los compuestos binarios simples con no metales (óxidos, cianuros, haluros). El campo de la química de organometálicos que se examinará en los capítulos 29 y 30 es una materia completamente interdisciplinaria.

El material que forma este capítulo es diverso y no está bien cubierto en la bibliografía de revisión como un conjunto.

Lecturas complementarias

Cotton, F. A. y Wilkinson, G., *Química inorgánica avanzada,* 2ª ed., Editorial Limusa S. A., 1978. El capítulo 10 proporciona un tratamiento más detallado con muchas referencias.

15

elementos del grupo IVB: silicio, germanio, estaño y plomo

15-1
Introducción

El silicio es el segundo elemento más abundante en la naturaleza, después del oxígeno (aprox. 28% de la corteza terrestre) y se presenta en una amplia variedad de minerales silicatados y en forma de cuarzo, SiO_2.

El germanio, estaño y plomo son elementos escasos (aprox. 10^{-3} %). El estaño y plomo se conocen desde la antigüedad por la facilidad con que se obtienen a partir de sus menas.

La *casiterita,* SnO_2, se presenta como mezcla en granitos, arenas y arcillas. El plomo se encuentra principalmente como *galena,* PbS.

El germanio fue descubierto en 1886, cumpliéndose la predicción de su existencia por Mendeleev. Se encuentra muy disperso en pequeñas cantidades y se recupera a partir del carbón y de los concentrados de la mena de zinc.

El uso principal de Ge, Sn y Pb es en forma de metales pero se fabrican en gran escala compuestos alquílicos de estaño y plomo (capítulo 29).

En el capítulo 8, página 226, se estudiaron la situación de los elementos en la tabla periódica y algunas de sus características generales, incluyendo las razones que explican la existencia del estado de oxidación más bajo, II. En la misma página, tabla 8-4, se dieron algunas propiedades de estos elementos.

Enlace múltiple. A diferencia del carbono, estos elementos no forman enlaces múltiples $p\pi - p\pi$ estables. Así, aunque pueden ocurrir analogías estequiométricas, por ejemplo, en las parejas de compuestos CO_2, SiO_2; $(CH_3)_2CO$, $(CH_3)_2SiO$, no existe analogía estructural o química entre ellos. El dióxido de carbono es un gas que se escribe correctamente O = C = O, mientras que el SiO_2 es una molécula gigante con cada átomo de silicio unido por enlaces simples a cuatro átomos de oxígeno, formando tetraedros unidos SiO_4 (página 132). A pesar de esta ausencia de enlace

$p\pi - p\pi$, los elementos pueden usar orbitales d en enlace múltiple. Así, ciertas características estructurales y químicas de los compuestos de Si y Ge, particularmente en el caso de compuestos con enlaces SiO y SiN, se explican mejor admitiendo algún carácter de doble enlace de tipo $p\pi - d\pi$. Por ejemplo, la molécula $N(SiH_3)_3$ es plana mientras que la $N(CH_3)_3$ es piramidal; esto puede adscribirse a enlace de tipo $p\pi - d\pi$ que implica un orbital lleno $2p_z$ del nitrógeno que se traslapa con orbitales vacíos $3d_{xy}$ del silicio (*figura 15-1*).

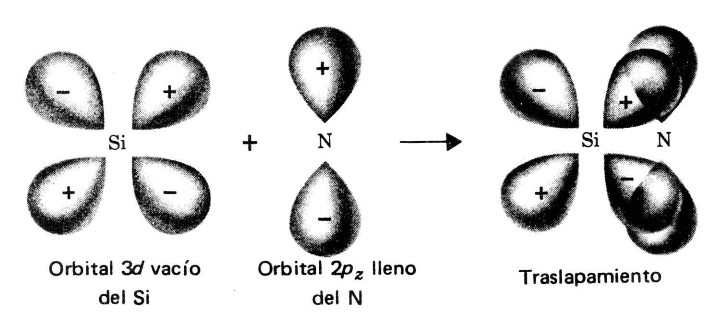


Figura 15-1 *Formación de un enlace $d\pi - p\pi$ entre Si y N en la trisililamina.*

Estereoquímica del estado IV. A diferencia del carbono, los compuestos de estos elementos pueden tener coordinación 5, 6 e incluso 8, como en el caso del $Sn(NO_3)_4$. Algunos ejemplos son

coordinación-5	$Me_3SnClpy$,	SiF_5^-
coordinación-6	$SnCl_4py_2$,	$[Ge(C_2O_4)_3]^{2-}$
	$[Si\ acac_3]^+$,	$PbCl_6^{2-}$

El estado de oxidación II. En muchos de los compuestos de Sn^{II} y en menor extensión, de Ge^{II} y Pb^{II}, el par solitario de electrones posee importancia estructural y es el origen de consecuencias químicas.

En primer lugar, las estructuras son de tal forma, que los pares solitarios parecen ocupar posiciones de enlace. Así, el ion $SnCl_3^-$ es piramidal, con un par electrónico solitario, como el NH_3 (página 317). En segundo término, los compuestos de estaño(II), especialmente $SnCl_2$ y $SnCl_3^-$, pueden actuar como donadores a metales de transición, como ocurre en el complejo $[Pt^{II}(SnCl_3)_5]^{3-}$.

15-2
Aislamiento y propiedades de los elementos

El silicio se obtiene en forma comercial ordinaria por reducción del SiO_2 con carbono CaC_2 en un horno eléctrico. En forma similar, el Ge se

prepara por reducción de GeO_2 con C o H_2. El Si y Ge se utilizan como semiconductores, especialmente en transistores. Para este propósito es esencial que tenga una gran pureza ($<10^{-9}$ átomos % de impurezas), requiriéndose métodos especiales para obtener materiales utilizables. El elemento se convierte primero en tetracloruro, que se reduce nuevamente a metal con hidrógeno a altas temperaturas. Después de la fundición en varillas se lleva a cabo la *refinación zonal.* Se calienta una barra de metal cerca del extremo, de manera que se forme una especie de disco de sección transversal de silicio fundido. Puesto que las impurezas son más solubles en el fundido que en el sólido, se concentran en el fundido; la zona fundida se va moviendo lentamente a lo largo de la barra por transporte de la fuente de calor. Con lo que las impurezas se concentran en el extremo. El proceso puede repetirse, separándose luego la terminación impura. El Ge superpuro se obtiene de manera similar.

El estaño y el plomo se obtienen por reducción del óxido o sulfuro con carbón. Los metales pueden disolverse en ácido y depositarse electrolíticamente para efectuar una purificación posterior.

El silicio por lo general es poco reactivo. Se ataca por los halógenos formando tetrahaluros y por los álcalis dando disoluciones de silicatos. No se ataca por los ácidos, con excepción del ácido fluorhídrico; es muy probable que la fuerza conductora en este caso se determine por la estabilidad del SiF_6^{2-}.

El germanio es un poco más reactivo que el silicio y se disuelve en H_2SO_4 y HNO_3 concentrados. El estaño y el plomo se disuelven en diversos ácidos y se atacan rápidamente por los halógenos. Asimismo se atacan lentamente por los álcalis en frío y rápidamente en caliente, formándose estannatos y plumbitos. Con frecuencia, el plomo se comporta como si fuera más noble y menos reactivo de lo que indicaría su potencial normal de -0.13 V. Esta baja reactividad puede atribuirse a la gran sobretensión causada por el hidrógeno y también, en algunas circunstancias, a revestimientos superficiales insolubles. De esta forma, el plomo no se disuelve en H_2SO_4 diluido ni en HCl concentrado.

COMPUESTOS DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO IV

15-3
Hidruros, MH_4

Se trata de gases incoloros. Unicamente el *monosilano* posee alguna importancia. Este gas espontáneamente inflamable, se obtiene por acción de $LiAlH_4$ sobre SiO_2 a 150 – 170° C o por reducción de $SiCl_4$ con $LiAlH_4$ en un éter. Aunque estable en el agua y ácidos diluidos, la hidrólisis rápida básica forma SiO_2 e H_2.

Los silanos sustituidos con grupos orgánicos son muy importantes,

como lo son algunos compuestos muy parecidos de estaño (capítulo 29). La reacción más importante de compuestos con enlaces Si-H, tales como $HSiCl_3$ o $HSiCH_3$ es la reacción de Speier o de hidrosilación de alquenos:

$$RCH = CH_2 + SiHCl_3 = RCH_2CH_2SiCl_3$$

Esta reacción, en que se usa ácido cloroplatínico como catalizador, posee importancia comercial en la síntesis de precursores de siliconas.

15-4
Cloruros, MCl_4

La cloración en caliente de los elementos del grupo IV da líquidos incoloros o amarillos ($PbCl_4$). Todos ellos se hidrolizan finalmente por el agua a los óxidos hidratados pero por hidrólisis parcial pueden formarse exocloruros. En presencia de HCl en solución acuosa, los cloruros de Ge, Sn y Pb forman cloroaniones, diferenciándose el $GeCl_4$ del $SiCl_4$ en que puede destilarse y separarse a partir de HCl concentrado. El $SiCl_4$ y $GeCl_4$ se usa principalmente en síntesis de los elementos puros y en el caso del silicio y titanio, en la síntesis de órganos compuestos (capítulo 29).

15-5
Compuestos oxigenados

Sílice. El SiO_2 puro se presenta en dos formas, *cuarzo* y *cristobalita.* El Si está siempre tetraédricamente unido a cuatro átomos de oxígeno pero los enlaces tienen un gran carácter iónico. En la cristobalita, los átomos de silicio están situados del mismo modo que los de carbono en el diamante, con átomos de oxígeno en los puntos medios de cada par. En el cuarzo existen hélices, de manera que se presentan cristales enantiomorfos que pueden reconocerse fácilmente y separarse por medios mecánicos.

El cuarzo y la cristobalita se interconvierten mediante el calor. Estos procesos son lentos, puesto que se requiere romper y formar nuevamente los enlaces, y es muy alta la energía de activación. Sin embargo, las velocidades de conversión están profundamente afectadas por la presencia de impurezas o por la introducción de óxidos de metales alcalinos.

Por enfriamiento lento de SiO_2 fundido o por calentamiento de cualquier forma sólida hasta la temperatura de reblandecimiento, se forma un material amorfo de apariencia vítrea que es de hecho un vidrio en sentido general, es decir, un material que no sólo carece de ordenación importante sino que es una disposición desordenada de cadenas poliméricas, láminas o unidades tridimensionales.

La sílice es poco reactiva, relativamente, frente al Cl_2, H_2, ácidos y la mayoría de los metales a 25°C o incluso a temperaturas un poco altas, pero se ataca por el F_2, HF en solución acuosa, hidróxidos alcalinos y carbonatos fundidos.

Con HF en solución acuosa se forman soluciones que contienen fluorosilicatos, por ejemplo, $SiF_6{}^{2-}$. Los *silicatos* se estudiaron en la sección 5-7. La fusión de carbonatos alcalinos en exceso con SiO_2 a ~1300° C da como resultado la formación de productos solubles en agua que se expenden comercialmente como sirupos líquidos con bastantes aplicaciones. Las soluciones acuosas de silicato sódico parecen contener el ion $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$ pero, dependiendo del pH y de la concentración, también se presentan especies polimerizadas.

La basicidad de los dióxidos aumenta, siendo totalmente ácido el SiO_2 el GeO_2 un poco menos, el SnO_2 es anfotérico y el PbO_2 un poco más básico. Cuando se obtiene SnO_2 a altas temperaturas o por disolución de Sn en ácido nítrico concentrado caliente, resulta ser marcadamente inerte al ataque, como el PbO_2.

Unicamente el plomo forma un óxido estable que contiene simultáneamente Pb^{II} y Pb^{IV}, esto es Pb_3O_4, que es un polvo rojo brillante que se conoce comercialmente como plomo rojo. Se obtiene calentando juntos PbO y PbO_2 a 250° C. Aunque se comporta químicamente como una mezcla de PbO y PbO_2, el cristal contiene octaedros $Pb^{IV}O_6$ unidos en cadenas por compartición de aristas opuestas. Las cadenas se unen mediante átomos de Pb^{II} cada uno de ellos enlazado a tres átomos de oxígeno.

No existen hidróxidos verdaderos, por lo que los productos de hidrólisis de los hidruros, haluros y otros compuestos se consideran mejor como óxidos hidratados.

15-6
Compuestos complejos

La mayoría de las especies complejas contiene iones haluro o ligandos donadores como O, N, S o compuestos de P.

Complejos aniónicos. El silicio forma sólo fluoroaniones, normalmente del tipo $SiF_6{}^{2-}$, cuya elevada constante de formación explica la hidrólisis incompleta de SiF_4 en el agua:

$$2SiF_4 + 2H_2O = SiO_2 + SiF_6{}^{2-} + 2H^+ + 2HF$$

El ion se forma usualmente disolviendo SiO_2 en HF en solución acuosa y es estable incluso en solución básica. Bajo condiciones seleccionadas y con iones de tamaño apropiado puede aislarse el ion $SiF_5{}^-$, por ejemplo,

$$SiO_2 + HF(aq) + R_4N^+Cl \xrightarrow{CH_3OH} [R_4N][SiF_5]$$

En contraste con el $SiF_6{}^{2-}$, los iones $GeF_6{}^{2-}$ y $SnF_6{}^{2-}$ se hidrolizan por las bases; el ion $PbF_6{}^{2-}$ se hidroliza incluso en el agua.

Aunque el Si no forma cloroaniones, los restantes elementos sí lo hacen y todos ellos forman iones oxalato $[M\ ox_3]^{2-}$.

Complejos catiónicos. Los más importantes son los de ligandos quelatantes oxigenados uninegativos, tales como los acetilacetonatos, por ejemplo, $[Ge\ acac_3]^+$.

Aductos. Los tetrahaluros actúan como ácidos Lewis; el $SnCl_4$ es un buen catalizador Friedel-Crafts. Los aductos son 1:1 o 1:2, pero no es siempre fácil de saber, al no haber evidencias por rayos X, si se trata de sustancias neutras, es decir, MX_4L_2, o si son sales, por ejemplo, $[MX_2L_2]X_2$. Algunos de los mejores definidos son los aductos de piridina, por ejemplo, *trans*- py_2SiCl_4.

Alcóxidos, carboxilatos y oxosales. Los cuatro elementos forman alcóxidos. Los de Si, por ejemplo, $Si(OC_2H_5)_4$, son los más importantes; la superficie del vidrio o de la sílice también puede alcoxilarse. Los alcóxidos se obtienen normalmente por el método usual:

$$MCl_4 + 4ROH + 4\ \text{amina} \longrightarrow M(OR)_4 + 4\ \text{amina}\cdot HCl$$

Los alcóxidos de silicio se hidrolizan por el agua, siendo el producto final de la hidrólisis la sílice anhidra. El *tetraacetato de plomo* es el más importante de los carboxilatos y se utiliza en química orgánica como un agente oxidante poderoso y selectivo. Se obtiene disolviendo Pb_3O_4 en ácido acético glacial en caliente o por oxidación electrolítica de Pb^{II} en ácido acético. En las oxidaciones, la especie que ataca es probablemente$Pb(OOCMe)_3^+$, que es isoelectrónica con el oxidante análogo, $Tl(OOCMe)_3$, pero esto no siempre sucede así, y algunas oxidaciones son de naturaleza de radical libre. El trifluoroacetato es un sólido blanco que es capaz de oxidar incluso al heptano para formar especies $ROOCCF_3$ en las que el alcohol ROH se obtiene por hidrólisis; en forma similar, el benceno forma fenol.

El *sulfato de estaño (IV),* $Sn(SO_4)_2 \cdot 2H_2)$, puede cristalizarse de disoluciones obtenidas por oxidación de sulfato de Sn^{II}; se hidroliza mucho en el agua.

El *nitrato de estaño(IV)* es un sólido volátil incoloro que se obtiene por interacción de N_2O_5 y $SnCl_4$; contiene grupos NO_3^- bidentados resultando una coordinación dodecaédrica. El compuesto reacciona con la materia orgánica.

15-7
El estado divalente

Silicio. Las especies de silicio divalente son termodinámicamente inestables bajo condiciones normales. No obstante, algunas de ellas, en especial el SiF_2, se han identificado en reacciones a temperatura alta cuando se atrapan por congelación a las temperaturas del nitrógeno líquido. Así, a unos 1100° C y bajas presiones se verifica la reacción siguiente con un rendimiento aproximado del 99.5%

$$SiF_4 + Si \rightleftharpoons 2SiF_2$$

El SiF_2 es estable durante unos minutos a una presión de 10^{-4} cm; la molécula es angular y diamagnética. Cuando se calienta el compuesto congelado, se forman fluorosilanos hasta incluso el $Si_{16}F_{34}$.

Germanio. Los dihaluros de germanio son estables. El GeF_2 es un sólido blanco cristalino que se obtiene por acción de HF anhidro sobre Ge a 200° C; se trata de un polímero con puentes de flúor y con una coordinación aproximada de **bpt** de Ge. El $GeCl_2$ forma sales del ion $GeCl_3$, parecidas a las de Sn consideradas antes.

Estaño. Los compuestos más importantes son SnF_2 y $SnCl_2$ que se obtienen por calentamiento de Sn con HF o HCl gaseosos. El fluoruro es difícilmente soluble en agua y se emplea en la fabricación de pastas de dientes que contienen flúor. El agua hidroliza al $SnCl_2$ a un cloruro básico pero el $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ puede cristalizarse a partir de soluciones diluidas de ácido. Los dos haluros se disuelven en soluciones que contienen un exceso de ion haluro, es decir:

$$SnF_2 + F^- = SnF_3^- \qquad pK \approx 1$$

$$SnCl_2 + Cl^- = SnCl_3^- \qquad pK \approx 2$$

En las soluciones acuosas de fluoruro, el SnF_3^- es la especie principal, pero se detectan también los iones SnF^+ y $Sn_2F_5^-$.

Los haluros se disuelven en disolventes donadores tales como acetona, piridina o DMSO formándose aductos piramidales, $SnCl_2OC(CH_3)_2$, por ejemplo.

El ion estannoso, Sn^{2+}, muy sensible al aire, se presenta en soluciones ácidas de perclorato, que pueden obtenerse mediante la reacción

$$Cu(ClO_4)_2 + Sn/Hg = Cu + Sn^{2+} + 2ClO_4^-$$

La hidrólisis da como resultado $[Sn_3(OH)_4]^{2+}$, con $SnOH^+$ y $[Sn_2(OOH)_2]^{2+}$ en cantidades menores:

$$3Sn^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons [Sn_3(OH)_4]^{2+} + 4H^+ \qquad \log K = -6.77$$

Parece que el ion trimérico y probablemente cíclico es el origen del núcleo de diversas sales básicas de estaño(II) que se obtienen a partir de soluciones acuosas a pH bastante bajo. Así, el nitrato parece ser $Sn_3(OH)_4(NO_3)_2$ y el sulfato, $Sn_3(OH)_2OSO_4$. Todas las soluciones de Sn^{II} se oxidan fácilmente por el oxígeno y, a menos que se las proteja rigurosamente del aire, normalmente contienen Sn^{IV}. Las soluciones de cloruro se usan con frecuencia como agentes reductores suaves:

$$SnCl_6^{2-} + 2e = SnCl_3^- + 3Cl^- \qquad E° = \text{aprox. } 0{,}0\ V(HCl\ 1\ M,\ Cl^-\ 4\ M)$$

Plomo. De los cuatro elementos, sólo el plomo posee una química catiónica bien definida.

El ion plumboso, Pb^{2+} se hidroliza parcialmente en el agua. En solución de perclorato

$$Pb^{2+} + H_2O = PbOH^+ + H^+ \qquad \log K \approx -7.9$$

En soluciones concentradas y por adición de base, se forman iones polímeros que contienen 3, 4 y 6 átomos de Pb. La sal "básica" cristalina

$$[Pb_6O(OH)_6]^{4+}(ClO_4^-)_4 \cdot H_2O$$

tiene una estructura cluster en la *figura 15-2.* El átomo O se sitúa en el centro del tetraedro medio, mientras que los grupos OH se sitúan en las caras de los tetraedros externos.

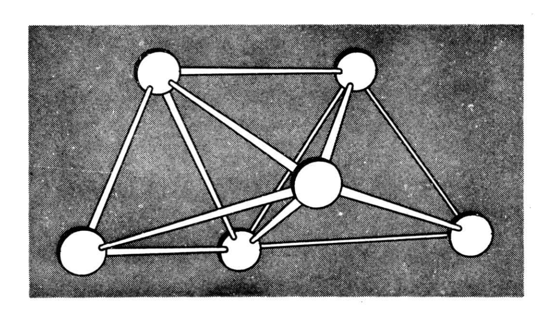


Figura 15-2 *Los tres tetraedros de átomos de* Pb *que comparten caras en el "cluster"* $Pb_6O(OH)_6^{4+}$.

La adición de más base da finalmente el óxido hidratado que se disuelve en exceso para dar el ion plumbato.

La mayoría de las sales de plomo son muy poco solubles en agua, y algunas como $PbSO_4$ o $PbCrO_4$ son insolubles. Las sales comunes solubles son $Pb(NO_3)_2$ y $Pb(CO_2Me)_2 \cdot 2H_2O$, que se ioniza parcialmente en el agua. Los haluros siempre son anhidros y en solución forman especies complejas PbX^+, PbX_3^-, etc., excepto en el caso del fluoruro donde sólo se encuentra PbF^+.

Cuestionario

A

1. ¿Por qué el CO_2 es un gas y el SiO_2 es una molécula gigante?
2. Explicar qué se entiende por enlace $d\pi - p\pi$.
3. ¿Por qué el estaño forma compuestos divalentes más fácilmente que el silicio?
4. ¿Cómo se obtiene el Ge muy puro a partir de GeO_2?
5. Escribir las ecuaciones ajustadas de la síntesis del SiH_4 y de su hidrólisis por NaOH en disolución acuosa.
6. ¿Por qué el CCl_4 no reacciona con el agua mientras que el $SiCl_4$ se hidroliza rápidamente?

7. Dibujar las estructuras correspondientes al *a*) anión silicato cíclico *b*) un piroxeno *c*) un asbesto.
8. Explicar la naturaleza de las zeolitas y de los tamices moleculares.
9. ¿Por qué el SiF_4 se hidroliza de forma incompleta en el agua?
10. ¿Por qué el Si tiene mucha menos tendencia a formar enlaces consigo mismo que el C?
11. ¿Cómo se obtiene el tetraacetato de plomo?
12. ¿Qué es el plomo rojo?
13. ¿Cuál es la naturaleza del Sn^{II} en disolución de cloruros?
14. ¿Cuál es la naturaleza de las sales básicas de estaño y plomo?
15. Cómo se recobraría Ge a partir de un petróleo agotado reformando un catalizador que se componga de 1% de aleación Pt – Ge sobre alúmina?
16. ¿Cuál es la estructura del SiC?

B

1. Explicar por qué el H_3SiNCS tiene un grupo lineal SiNCS mientras que en el H_3CNCS el grupo CNC es angular.
2. ¿Por qué los silanoles tales como $(CH_3)_3SiOH$ son ácidos más fuertes que sus análogos de carbono?
3. Relacionar los diversos tipos de geometría de los elementos tetravalentes del grupo IV y dar ejemplos.
4. ¿Qué métodos diferentes al de difracción de rayos X se podrían utilizar para determinar la naturaleza de los aductos 1:1 y 1:2 de $SnCl_4$ con ligandos neutros?
5. ¿Por qué los compuestos de Sn^{II} tales como $SnCl_3^-$ pueden actuar como donadores a metales de transición?
6. Las energías de enlace simple de los elementos de la primera y segunda línea son

$$C > Si, \quad N < P, \quad O < S, \quad F < Cl$$

   ¿Por qué la primera es aparentemente anómala?
7. Discuta las similitudes y diferencias principales entre las químicas de B y Si.

Capítulo 15

Guía de estudio

Lecturas complementarias

Breck, D. W., *Molecular Sieves,* Wiley, 1973.
Burger, H. y Eugen, R. "The Chemistry of Lower-Valent Silicon", Topics in Current Chemistry, No. 5, Springer-Verlag, 1974.
Donaldson, J. D., "The Chemistry of Bivalent Tin", *Prog. Inorg. Chem., 8,* 287 (1967).
Drake, J. E. y Riddle, C., "Volatile Compounds of the Hydrides of Silicon and Germanium with Elements of Groups V and VI", *Quart. Rev., 24,* 263 (1970).
Eaborn, C., *Organosilicon Compounds,* Butterworth, 1960.
Eitel, W., ed., *Silicate Science,* Vols, I-IV, Academic Press, 1968.
Glocking, F., *The Chemistry of Germanium,* Academic Press, 1969.
Margrave, J. L. y Wilson, P. W., "Silicon Diflouride, Its, Reactions and Properties", *Accts. Chem. Research, 4,* 145 (1971).
Noll, W. *et al., Chemistry and Technology of Silicones,* Academic Press, 1968.
Poller, R. C., *Organotin Chemistry,* Logos Press, 1970.
Zuckerman, J. J., "Mossbauer Spectroscopy of Organotin Compounds", *Adv. Organomatallic Chem., 9,* 21 (1970).

16

nitrógeno

16-1 Introducción

El átomo de nitrógeno, $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$, puede completar su capa de valencia de las formas siguientes:

1. Por ganancia de electrones para formar el ion nitruro N^{3-}; este ion se encuentra solamente en nitruros de tipo salino de los metales más electropositivos.

2. Por formación de enlaces por pares electrónicos: *a*) enlaces simples como en el NH_3, o *b*) formación de enlaces múltiples como en el $:N \equiv N:$, $-\ddot{N} = \ddot{N}-$, o NO_2.

3. Por formación de enlaces por pares electrónicos con ganancia de electrones, como en el NH_2^- o NH^{2-}.

4. Por formación de enlaces por pares electrónicos con pérdida de electrones, como en los iones amonio tetraédrico y amonio sustituido $[NR_4]^+$.

Existen algunas especies estables en las que, formalmente, la capa de valencia del nitrógeno está incompleta. Los mejores ejemplos son NO, NO_2, y nitróxidos $R_2\dot{N} = \ddot{O}\cdot$, que tienen electrones desapareados y por tanto son paramagnéticos.

Nitrógeno de covalencia tres. Las moléculas NR_3 son piramidales; la mejor explicación del enlace se obtiene suponiendo que implica orbitales híbridos sp^3, de modo que el par solitario ocupe la cuarta posición. Debemos resaltar tres puntos:

1. Como resultado del par electrónico de no enlace, todos los compuestos NR_3 se comportan como bases Lewis y forman complejos dona-

dor-receptor con los ácidos Lewis, por ejemplo, $F_3\overset{+}{B}\text{-}\overset{+}{N}Me_3$, y actúan como ligandos de iones metálicos de transición, como, por ejemplo, en $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

2. Las moléculas piramidales NRR′R″ deberían ser ópticamente activas. Sin embargo, los isómeros ópticos no pueden aislarse debido a que esas moléculas sufren muy rápidamente un movimiento conocido como *inversión* en el que el átomo N oscila a través del plano de los tres grupos R del mismo modo a como un paraguas puede volverse sobre sí mismo (*figura 16-1*). La barrera de energía para este proceso es sólo de 24 kJ mol^{-1} aproximadamente. En el NH_3, la frecuencia de oscilación es $2{,}387013 \times 10^{10}$ cps (ciclos por segundo).

Figura 16-1 *Diagrama que muestra la inversión del* NH_3

3. Existen muy pocos casos en los que el nitrógeno de covalencia tres es planar; en estos casos se supone la existencia de enlace múltiple tal como se estudió para el $N(SiMe_3)_3$, página 307. Los complejos metálicos triangulares con el N en el centro tales como $[NIr_3(SO_4)_6(H_2O)_3]^{4-}$ son análogos

Energía de enlace simple N-N. El enlace simple N-N es bastante débil. Si comparamos las energías de enlace simple:

$H_3C—CH_3$	$H_2N—NH_2$	HO—OH	F—F	
350	160	140	150	kJ mol^{-1}

es evidente que existe una profunda caída entre C y N. Esta diferencia puede atribuirse probablemente a los efectos de repulsión entre pares solitarios de no enlace. El resultado es que, a diferencia del carbono, el nitrógeno posee poca tendencia a la catenación.

Enlaces múltiples. La tendencia del nitrógeno, análogamente al carbono, a la formación de enlaces múltiples *pπ-pπ*, es un hecho que lo distingue del fósforo y de los restantes elementos del grupo V. Así, el nitrógeno como elemento es dinitrógeno, N_2, con una energía de enlace muy elevada y una distancia internuclear corta (1.094 Å) mientras que el fósforo forma moléculas P_4 o estructuras de capas indefinidas en las que sólo existen enlaces sencillos (página 211).

Cuando el nitrógeno forma un enlace sencillo y uno doble, se originan moléculas no lineales que con frecuencia poseen isómeros espaciales estables (16-I a 16-IV).

$$\underset{\text{16-I}}{\begin{array}{c} R^1 \quad R^2 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \| \\ \ddot{N} \\ \diagup \\ HO \end{array}} \qquad \underset{\text{16-II}}{\begin{array}{c} R^1 \quad R^2 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \| \\ \ddot{N} \\ \diagdown \\ OH \end{array}}$$

$$\underset{\text{16-III}}{\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \diagup \\ \ddot{N} \\ \| \\ \ddot{N} \\ \diagup \\ H_5C_6 \end{array}} \qquad \underset{\text{16-IV}}{\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \diagup \\ \ddot{N} \\ \| \\ \ddot{N} \\ \diagdown \\ C_6H_5 \end{array}}$$

La explicación es que el nitrógeno utiliza orbitales híbridos sp^2, dos de los cuales forman enlaces σ mientras que el tercero contiene el par solitario. Se forma entonces un enlace $p\pi$ empleándose para ello el orbital p_z del nitrógeno.

En los oxocompuestos, NO_2^- y NO_3^-, existen enlaces múltiples que pueden explicarse en términos de resonancia u OM, como se vio en el capítulo 3.

16-2
Estado natural y propiedades

El nitrógeno se presenta en la naturaleza principalmente como dinitrógeno, N_2 (pe 77,3 K) que compone el 78% en volumen de la atmósfera terrestre. Los isótopos ^{14}N y ^{15}N tienen una razón absoluta $^{14}N/^{15}N = 272,0$. Los compuestos enriquecidos en ^{15}N se emplean en estudios de trazadores.

El calor de disociación del N_2 es muy grande:

$$N_2(g) = 2N(g) \qquad \Delta H = 944.7 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad K_{25} = 10^{-120}$$

La gran fuerza del enlace $N \equiv N$ es principalmente responsable de la inercia química del N_2 y del hecho de que la mayoría de los compuestos de nitrógeno sencillos sean endotérmicos aun cuando pueden contener enlaces fuertes. El dinitrógeno es notablemente poco reactivo en comparación con sistemas con enlace triple isoelectrónicos tales como $X - C \equiv C - X$, $:C \equiv O:$, $X - C \equiv N:$ y $X - N \equiv C:$. Los dos grupos $-C \equiv C-$ y $-C \equiv N$ pueden actuar como donadores utilizando sus electrones π, mientras que el N_2 no lo

hace. Sin embargo, puede formar complejos similares a los formados por el CO aunque en una extensión mucho más limitada, en los que existen configuraciones $M \leftarrow N \equiv N$: y $M \leftarrow C \equiv O$: (capítulo 28).

El nitrógeno se obtiene por licuefacción y fraccionamiento del aire. Normalmente contiene un poco de argón y, dependiendo de la calidad, por encima de unas 30 ppm de oxígeno. N_2 espectroscópicamente puro se obtiene por descomposición térmica de azida sódica o bárica:

$$2NaN_3 \longrightarrow 2Na + 3N_2$$

Las únicas reacciones del N_2 a la temperatura ambiente ocurren con Li metálico para formar Li_3N, con ciertos complejos de metales de transición y con bacterias fijadoras de nitrógeno, ya de vida libre o simbiótica sobre los nódulos de raíces de tréboles, guisantes, habas y plantas semejantes. El mecanismo por el que estas bacterias fijan N_2 es desconocido.

A altas temperaturas, el nitrógeno se hace más reactivo, especialmente en presencia de catalizadores; algunas reacciones típicas son:

$$N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g) \qquad K_{25^\circ} = 10^3 \text{ atm}^{-2}$$

$$N_2(g) + O_2(g) = 2NO(g) \qquad K_{25^\circ} = 5 \times 10^{-31}$$

$$N_2(g) + 3Mg(s) = Mg_3N_2(s)$$

$$N_2(g) + CaC_2(s) = C(s) + CaNCN(s)$$

COMPUESTOS DE NITROGENO

16-3
Nitruros

Los nitruros de los metales electropositivos poseen estructuras con átomos de nitrógeno discretos y pueden considerarse como iónicos, por ejemplo, $(Ca^{2+})_3(N^{3-})_2$, $(Li^+)_3N^{3-}$, etc. Su rápida hidrólisis a amoniaco y a hidróxidos metálicos está de acuerdo con esto. Esos nitruros se preparan por interacción directa o por pérdida de amoniaco a partir de amidas por calentamiento, por ejemplo,

$$3Ba(NH_2)_2 \longrightarrow Ba_3N_2 + 4NH_3$$

Muchos "nitruros" de metales de transición son con frecuencia no estequiométricos y tienen átomos de nitrógeno en los intersticios de las disposiciones cúbico compactas de átomos metálicos. En forma semejante a los carburos y boruros similares, son sustancias duras, químicamente inertes, de alto punto de fusión y conductoras de la electricidad.

16-4
Hidruros de nitrógeno

Amoniaco. El NH_3 se forma por acción de una base sobre una sal amónica:

$$NH_4X + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O + X^-$$

El amoniaco industrial se obtiene por el proceso Haber en el que la reacción

$$N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g) \qquad \Delta H = -46 \text{ kJ mol}^{-1}; \qquad K_{25°} = 10^3 \text{ atm}^{-2}$$

efectúa de 400 a 500° C y a presiones de 10^2 a 10^3 atm en presencia de un catalizador. Aunque el equilibrio es más favorable a temperatura baja, aun con el mejor catalizador se requieren altas temperaturas para obtener una velocidad satisfactoria. El mejor catalizador es el hierro α que contiene algún óxido para expander la red cristalina y aumentar la interfase activa.

El amoniaco es un gas picante e incoloro (pe −33,35° C). El líquido tiene un calor de evaporación grande (1,37 kJ g^{-1} en el punto de ebullición) y puede manejarse con equipo común de laboratorio. El NH_3 líquido recuerda al agua en su comportamiento físico, estando altamente asociado vía enlace de hidrógeno fuerte. Su constante dialéctrica (~ 22 a −34° C; 81 para el agua a 25° C) es suficientemente alta como para que sea un buen disolvente ionizante. Su autoionización se estudió previamente (página 133).

El NH_3 líquido posee menor reactividad que el agua para los metales electropositivos y disuelve a muchos de ellos (página 249). Puesto que el $NH_3(l)$ tiene una constante dieléctrica mucho menor que el agua, es mejor disolvente de los compuestos orgánicos pero mal disolvente de sustancias iónicas inorgánicas. Las excepciones se presentan cuando la complejación por el amoniaco es superior a la análoga por el agua. Así el AgI es excepcionalmente insoluble en el agua pero muy soluble en NH_3. Los números de solvatación primaria de los cationes en el NH_3 parecen similares a los del agua, por ejemplo 5,0 ± 0,2 y 6,0 ± 0,5 para el Mg^{2+}, respectivamente.

El amoniaco arde en el aire

$$4NH_3(g) + 3O_2(g) = 2N_2(g) + 6H_2O(g) \qquad K_{25°} = 10^{228}$$

Sin embargo, a pesar del hecho de que este proceso es termodinámicamente favorable, en presencia de un catalizador de platino-rodio o de platino a 750-900° C la reacción con oxígeno puede transcurrir de acuerdo con la ecuación

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O \qquad K_{25°} = 10^{168}$$

resultando así una síntesis útil del NO. El último reacciona con exceso de O_2 para producir NO_2, y la mezcla de óxidos puede absorberse en el agua para formar ácido nítrico:

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

$$3NO_2 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3 + NO, \text{etc.}$$

De este modo, la secuencia en el uso industrial del nitrógeno atmosférico es la siguiente:

$$N_2 \xrightarrow[\text{Proceso Haber}]{H_2} NH_3 \xrightarrow[\text{Proceso Ostwald}]{O_2} NO \xrightarrow{O_2 + H_2O} HNO_3(aq)$$

El amoniaco es muy soluble en el agua. Aunque a las disoluciones acuosas se les considera normalmente como disoluciones de una base débil NH_4OH denominada "hidróxido amónico", el NH_4OH sin disociar probablemente no existe. Las disoluciones se describen mejor como $NH_3(aq)$, con el equilibrio escrito del modo siguiente:

$$NH_3(aq) + H_2O = NH_4^+ + OH^- \qquad K_{25^\circ} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$= 1.81 \times 10^{-5} (pK_b = 4.75)$$

Sales amónicas. Las sales cristalinas estables del ion tetraédrico NH_4^+ son generalmente solubles en agua. Las sales amónicas recuerdan usualmente a las de potasio y rubidio en solubilidad y estructura, puesto que los tres iones son de radio comparable (Pauling): NH_4^+ = 1,48 Å, K^+ = 1,33 Å, Rb^+= 1,48 Å. Las sales amónicas de los ácidos fuertes están totalmente ionizadas y las disoluciones son un poco ácidas:

$$NH_4Cl = NH_4^+ + Cl^- \qquad K \approx \infty$$

$$NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+ \qquad K_{25^\circ} = 5.5 \times 10^{-10}$$

Así, una disolución 1 *M* tendrá un pH de ~ 4,7. La constante de la segunda reacción se denomina a veces constante de hidrólisis; sin embargo, puede considerarse igualmente como la constante de acidez del ácido catiónico NH_4^+, y el sistema en cuestión del tipo ácido-base en el sentido siguiente:

$$\underset{\text{Acido}}{NH_4^+} + \underset{\text{Base}}{H_2O} = \underset{\text{Acido}}{H_3O^+} + \underset{\text{Base}}{NH_3(aq)}$$

Muchas sales amónicas se volatilizan con disociación alrededor de 300° C, por ejemplo:

$$NH_4Cl(s) = NH_3(g) + HCl(g) \qquad \Delta H = 177 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad K_{25^\circ} = 10^{-16}$$

$$NH_4NO_3(s) = NH_3(g) + HNO_3(g) \qquad \Delta H = 171 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Cuando se calientan, las sales que contienen aniones oxidantes pueden descomponerse, provocando que el amoniaco se oxide a N_2O o a N_2 o a los dos compuestos. Por ejemplo,:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7(s) = N_2(g) + 4H_2O(g) + Cr_2O_3(s) \qquad \Delta H = -315 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$NH_4NO_3(l) = N_2O(g) + 2H_2O(g) \qquad \Delta H = -23 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Hidrazina. La hidrazina, N_2H_4 puede considerarse como derivada del amoniaco por sustitución de un átomo de hidrógeno por el grupo $-NH_2$. Se trata de una base bifuncional:

$$N_2H_4(aq) + H_2O = N_2H_5^+ + OH^- \qquad K_{25^\circ} = 8.5 \times 10^{-7}$$

$$N_2H_5^+(aq) + H_2O = N_2H_6^{2+} + OH^- \qquad K_{25^\circ} = 8.9 \times 10^{-15}$$

obteniéndose dos series de sales de hidrazinio. Las del ion $N_2H_5^+$ son estables en el agua mientras que las del ion $N_2H_6^{2+}$ se hidrolizan en gran extensión. Estas últimas pueden obtenerse por cristalización de las disoluciones acuosas que contienen un gran exceso del ácido, puesto que son normalmente menos solubles que las sales monoácidas.

El N_2H_4 anhidro es un líquido incoloro fumante (pe 114° C), sorprendentemente estable teniendo en cuenta su naturaleza endotérmica (ΔH_f° = 50 kJ mol^{-1}), ardiendo en el aire con un considerable desprendimiento de calor.

$$N_2H_4(l) + O_2(g) = N_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H^\circ = -622 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La hidrazina en disolución acuosa de carácter básico es un agente reductor poderoso que se oxida normalmente a nitrógeno. La hidrazina se obtiene por interacción de amoniaco en disolución acuosa con hipoclorito sódico:

$$NH_3 + NaOCl \longrightarrow NaOH + NH_2Cl \qquad \textbf{(Rápida)}$$

$$NH_3 + NH_2Cl + NaOH \longrightarrow N_2H_4 + NaCl + H_2O$$

No obstante, existe una reacción competitiva que es bastante rápida una vez que se ha formado alguna hidrazina:

$$2NH_2Cl + N_2H_4 \longrightarrow 2NH_4Cl + N_2$$

Para lograr rendimientos muy altos es necesario añadir gelatina. Esta sustancia retiene los iones metálicos pesados que catalizan la reacción

parásita: incluso una parte por millón aproximadamente de Cu^{2+} en agua corriente evita casi completamente la formación de hidrazina si no se utiliza gelatina. Puesto que los agentes secuestrantes simples como el AEDT no son tan beneficiosos como la gelatina, se supone que esta última ejerce también un efecto catalítico.

Hidroxilamina. La hidroxilamina, NH_2OH, es una base más débil que el amoniaco:

$$NH_2OH(aq) + H_2O = NH_3OH^+ + OH^- \qquad K_{25\,°C} = 6.6 \times 10^{-9}$$

Se prepara por reducción electrolítica o con SO_2 de los nitratos o nitritos bajo condiciones controladas. Esta sustancia es un sólido blanco que se utiliza, en disolución acuosa o como sus sales $[NH_3OH]Cl$, o bien, $[NH_3OH]_2SO_4$, como agente reductor.

Azidas. La azida sódica puede obtenerse por la reacción

$$3NaNH_2 + NaNO_3 \xrightarrow{175°\,C} NaN_3 + 3NaOH + NH_3$$

Las azidas de metales pesados son explosivas, empleándose las de plomo y mercurio para la fabricación de cápsulas detonantes. El ion azida es lineal y simétrico y se comporta de forma parecida a un ion haluro, pudiendo actuar como ligando en complejos metálicos. El ácido puro, HN_3, es un líquido explosivo muy peligroso.

16-5 Oxidos de nitrógeno

Oxido nitroso. El óxido nitroso se obtiene por descomposición térmica del nitrato amónico fundido:

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{250°\,C} N_2O + 2H_2O$$

Las sustancias que contaminan el proceso son el NO, que puede eliminarse pasándolo por una disolución de sulfato ferroso, y un 1 a 2% de nitrógeno.

El óxido nitroso posee una estructura lineal NNO. Se trata de un compuesto relativamente poco reactivo, inerte con los halógenos, metales alcalinos y ozono a la temperatura ambiente, pero que por calentamiento se descompone a N_2 y O_2; reacciona con los metales alcalinos y con muchos compuestos orgánicos y resiste la combustión. Se utiliza como anestésico.

Oxido nítrico. El óxido nítrico, NO, se forma en muchas reacciones que implican la reducción del ácido nítrico y disoluciones de nitratos y nitritos. Por ejemplo, con ácido nítrico 8*N*:

$$8HNO_3 + 3Cu \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$

El NO razonablemente puro se obtiene mediante las siguientes reacciones en disolución acuosa:

$$2NaNO_2 + 2NaI + 4H_2SO_4 \longrightarrow I_2 + 4NaHSO_4 + 2H_2O + 2NO$$

$$2NaNO_2 + 2FeSO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2NaHSO_4 + 2H_2O + 2NO$$

o, por vía seca,

$$3KNO_2(l) + KNO_3(l) + Cr_2O_3(s) \longrightarrow 2K_2CrO_4(s, l) + 4NO$$

El óxido nítrico reacciona instantáneamente con el O_2:

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

Se oxida a ácido nítrico mediante agentes oxidantes fuertes; la reacción con permanganato es cuantitativa y proporciona un método de análisis. En medio acuoso ácido se reduce a N_2O por el SO_2 y a NH_2OH por el Cr^{2+}.

El óxido nítrico es termodinámicamente inestable y a altas presiones se descompone fácilmente en el intervalo de temperatura 30 a 50° C:

$$3NO \longrightarrow N_2O + NO_2$$

La molécula NO es paramagnética con la configuración electrónica

$$(\sigma_1)^2(\sigma_2)^2(\sigma_3)^2(\pi)^4(\pi^*).$$

El electrón situado en el orbital π^* se pierde con relativa facilidad para formar el ion *nitrosonio*, NO^+, que forma muchas sales. Puesto que el electrón que se elimina procede de un orbital antienlazante, el enlace es más fuerte en el NO^+ que en el NO; la longitud del enlace disminuye en 0,09 Å y la frecuencia de vibración aumenta desde 1840 cm^{-1} en el NO hasta 2150-2400 cm^{-1} (dependiendo del entorno) en el NO^+.

El ion se forma cuando el N_2O_3 o N_2O_4 se disuelven en ácido sulfúrico concentrado:

$$N_2O_3 + 3H_2SO_4 = 2NO^+ + 3HSO_4^- + H_3O^+$$

$$N_2O_4 + 3H_2SO_4 = NO^+ + NO_2^+ + 3HSO_4^- + H_3O^+$$

El compuesto $NO^+HSO_4^-$ hidrógeno sulfato de nitrosonio, es un intermedio importante en el proceso de las cámaras de plomo para la fabricación del ácido sulfúrico.

El óxido nítrico forma muchos complejos con los metales d

ción (capítulo 28), algunos de los cuales pueden considerarse como procedentes del ion NO^+.

Dióxido de nitrógeno, NO_2, y tetróxido de dinitrógeno, N_2O_4. Los dos óxidos, NO_2 y N_2O_4, coexisten en un equilibrio fuertemente dependiente de la temperatura

$$\underset{\text{Pardo paramagnético}}{2NO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{Incoloro diamagnético}}{N_2O_4}$$

en disolución y en fase gaseosa. En estado sólido, el óxido único existente es el N_2O_4. En el líquido tiene lugar la disociación parcial; se trata de una sustancia amarilla pálida en el punto de congelación (−11,2° C) y contiene 0,01% de NO_2, proporción que aumenta a 0,1% en el líquido rojo oscuro pardo en el punto de ebullición, 21,15° C. La disociación es completa en el vapor por encima de 140° C. El NO_2 contiene un electrón desapareado. Las restantes moléculas de tipo "radical libre", NO y ClO_2, (página 326) presentan poca tendencia a la dimerización pudiendo radicar la diferencia en que, en el NO_2, el electrón está localizado principalmente sobre el átomo N. El dímero presenta tres formas isoméricas de las que la forma más estable y normal posee estructura plana, $O_2N\text{-}NO_2$. El enlace N-N es bastante largo, 1,75 A, como cabría esperar de su carácter débil. La energía de disociación del N_2O_4, es sólo de 57 kJ mol^{-1}.

Los óxidos mezclados, por ej., NO_2 más N_2O_4, se obtienen por calentamiento de los nitratos metálicos, por oxidación del NO y por reducción del ácido nítrico y nitratos por los metales y otros agentes reductores. Los gases son fuertemente tóxicos y atacan rápidamente a los metales. Reaccionan con el agua:

$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$$

El ácido nitroso se descompone, particularmente cuando se calienta:

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

La descomposición térmica

$$2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$$

comienza a 150° C completándose a 600° C.

Los óxidos en disolución acuosa son agentes oxidantes bastante fuertes, con una fuerza comparable a la del bromo:

$$N_2O_4(g) + 2H^+_{(aq)} + 2e = 2HNO_{2(aq)} \qquad E^\circ = +1.07 \text{ V}$$

La mezcla de óxidos o "vapores nitrosos", se emplea en química orgánica como agente oxidante selectivo; la primera etapa es una reacción en la que óxido sustrae hidrógeno:

$$RH + NO_2 = R^{\cdot} + HONO$$

La interacción de cantidades estequiométricas de NO_2 y NO da lugar al óxido N_2O_3 que existe puro únicamente a temperaturas bajas puesto que en otro caso disocia fácilmente,

$$NO + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_3$$

El N_2O_4 líquido puede emplearse como disolvente y se ha utilizado para obtener nitratos anhidros y nitratos complejos. Así, el Cu se disuelve en N_2O_4 en etil acetato para formar $Cu(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$; que pierde N_2O_4 por calentamiento, resultando $Cu(NO_3)_2$.

El N_2O_4 se disocia iónicamente en HNO_3 anhidro

$$N_2O_4 = NO^+ + NO_3^-$$

Pentóxido de dinitrógeno. Este óxido, N_2O_5, forma cristales incoloros inestables. Se obtiene mediante la reacción

$$2HNO_3 + P_2O_5 = 2HPO_3 + N_2O_5$$

El N_2O_5 es el anhídrido del ácido nítrico. En estado sólido es el nitrato de nitronio, $NO_2^+ NO_3^-$.

16-6
El ion nitronio

El NO_2 pierde fácilmente su electrón impar de modo similar a como lo hacía el NO. El ion *nitronio* NO_2^+ está implicado en la disociación del HNO_3, en las disoluciones de óxidos de nitrógeno en ácidos y en reacciones de nitración de compuestos aromáticos. Realmente, fueron los estudios sobre reacciones de nitración los que condujeron a un reconocimiento exacto de la importancia del NO_2^+ como especie atacante.

El ion nitronio se forma en los disolventes ionizantes tales como H_2SO_4, CH_3NO_2 o CH_3COOH mediante ionizaciones como las siguientes.

$$2HNO_3 = NO_2^+ + NO_3^- + H_2O$$

$$HNO_3 + H_2SO_4 = NO_2^+ + HSO_4^- + H_2O$$

El proceso de nitración real puede formularse entonces del modo siguiente

$$C_6H_6 + NO_2^+ \xrightarrow{\text{Lento}} [C_6H_6NO_2]^+ \xrightarrow{\text{Rápido}} C_6H_5{-}NO_2 + H^+$$

Las sales de nitronio pueden aislarse fácilmente. Son estables pero se hidrolizan rápidamente. Las preparaciones típicas son

$$N_2O_5 + HClO_4 = NO_2^+ClO_4^- + HNO_3$$
$$HNO_3 + 2SO_3 = NO_2^+HS_2O_7^-$$

16-7
Acido nitroso

Disoluciones del ácido débil HONO (pK_a = 3.3), se obtienen acidificando las disoluciones frías de nitritos. La solución acuosa puede obtenerse libre de sales mediante la reacción

$$Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HNO_2 + BaSO_4(s)$$

No se conoce el ácido líquido puro pero puede obtenerse en fase de vapor. Incluso las disoluciones acuosas de ácido nitroso son inestables y se descomponen con rapidez cuando se calientan:

$$3HNO_2 \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^- + 2NO$$

Los nitritos de los metales alcalinos se preparan calentando los nitratos con un agente reductor como el carbón, plomo, hierro y otros. Son muy solubles en agua y muy tóxicos, pero se han empleado para la preservación del jamón y de otros productos derivados de la carne; hay evidencia de que pueden reaccionar con las proteínas para formar nitrosoaminas carcinógenas.

El empleo principal de los nitritos consiste en la producción de ácido nitroso para la síntesis de compuestos orgánicos de diazonio a partir de aminas aromáticas primarias. Los derivados orgánicos del grupo NO_2 son de dos tipos: nitritos, R – ONO, y nitrocompuestos, R – NO_2. Un tautomerismo similar ocurre en los complejos inorgánicos, en los que el oxígeno, o el nitrógeno, actúan como átomo donador real cuando el ligando es el NO_2^- (página 154).

Cuestionario

A

1. Describir la estructura electrónica del átomo N y relacionar los modos mediante los que puede completarse el octete.
2. Explicar el enlace múltiple en el NO_2^- utilizando *a*) la teoría de enlace valencia, y *b*) la de OM.
3. ¿Cómo se obtendría nitrógeno espectroscópicamente puro?
4. Comparar aquellas propiedades del H_2O y NH_3 que los hacen buenos disolventes.

5. El sodio se disuelve en NH_3 líquido formando una disolución azul pero reacciona con el agua dando hidrógeno. Explicar esta diferencia.
6. Escribir las ecuaciones ajustadas de la síntesis del ácido nítrico a partir de NH_3 y O_2.
7. ¿Por qué resulta erróneo referirse a las disoluciones acuosas de amoniaco denominándolas hidróxido amónico?
8. Escribir las ecuaciones relativas a la acción del calor sobre *a*) $NaNo_3$, *b*) NH_4NO_3, y *c*) $Cu(NO_3)_2 \cdot nH_2O$.
9. ¿Cómo se prepara la hidrazina?
10. Escribir las ecuaciones ajustadas de tres preparaciones diferentes del óxido nítrico.
11. ¿Cómo se obtiene el ion nitronio? Explicar su importancia en la nitración de los hidrocarburos aromáticos.
12. En disolución ácida tenemos

$$HNO_2 + H^+ + e = NO + H_2O \qquad E^\circ = 1.0\ V$$

Escribir las ecuaciones ajustadas para la interacción del ácido nitroso con I^-, Fe^{2+} y $C_2O_4{}^{2-}$.
13. ¿Cómo pueden unirse los iones NO_2^- y NO_3^- con los metales de transición en los complejos?
14. Relacionar las propiedades principales del ácido nítrico.
15. Escribir las estructuras electrónicas de los iones NO^+ y NO_2^+.

B

1. Comparar las estructuras electrónicas del CO y N_2. ¿Por qué el N_2 forma complejos con los metales menos fácilmente que el CO?
2. Los compuestos NR_3 no pueden resolverse pero los PR_3 sí. ¿Cuál es la diferencia?
3. ¿Por qué el nitrógeno forma únicamente una molécula diatómica a diferencia del fósforo y de los restantes miembros del grupo V?
4. ¿Por qué es ácida (pH ~ 4.7) una disolución 1 *M* de NH_4Cl?
5. El tricloruro de nitrógeno es un aceite explosivo muy peligroso pero el NF_3 es un gas muy estable que reacciona únicamente por encima de 250° C aproximadamente. Explicar esta diferencia.
6. Se conocen tres isómeros del N_2O_4. Dibujar sus estructuras probables.
7. Aunque el NO_2 se dimeriza fácilmente, el NO no lo hace. ¿Por qué causa?

Capítulo 16

Guía de estudio

Lecturas complementarias

Colburn, C. B., ed., *Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry,* Vols. 1 y 2, Elesevier, 1966, 1973.
Jolly, W. L., *The Inorganic Chemistry of Nitrogen,* Benjamín, 1964.
Mellor's Comprehnsive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. VIII, Suplementos I y II, Longman's Gren, 1967.
Wright, A. N. y Winkler, C. A., *Active Nitrogen,* Academic Press, 1968.

17

elementos del grupo VB: fósforo, arsénico, antimonio y bismuto

17-1 Introducción

El fósforo se encuentra principalmente en los minerales de la familia del *apatito,* $Ca_9(PO_4)_6 \cdot CaX_2$; X = F, Cl o OH, que son los componentes principales del fosfato cálcico amorfo del que se procesan anualmente millones de toneladas. El As, Sb y Bi se presentan fundamentalmente como minerales sulfurados, como el *mispiquel,* FeAsS, o la *estibnita,* Sb_2S_3.

En la tabla 8-5, página 228, se dan algunas propiedades de los elementos y en la misma página se describen algunas características y tendencias generales de los mismos.

Los niveles de valencia de los átomos, ns^2np^3, son similares a la configuración electrónica del N, pero con excepción de la analogía entre las estequiometrías de compuestos como NH_3, PH_3, etc., existe poco parecido incluso entre el P y N y sus químicas respectivas. La química del P es la de un no metal verdadero mientras que el As, Sb y Bi muestran una tendencia creciente hacia un carácter metálico y comportamiento catiónico.

Los principales factores causantes de las diferencias entre la química del nitrógeno y la del grupo del fósforo son la causa de las diferencias entre el C y Si, esto es, *a*), la incapacidad del elemento de la segunda serie para formar enlaces múltiples $p\pi - p\pi$ y *b*) la posibilidad de emplear los orbitales más internos 3*d*.

El primer factor explica características tales como el hecho de que el nitrógeno forma ésteres O = NOR, mientras que el fósforo da $P(OR)_3$. Todos los óxidos y oxoácidos del nitrógeno contienen enlaces múltiples (página 556). mientras que los óxidos de fósforo poseen enlaces simples P-O, como en el P_4O_6; y el ácido fosfórico es $PO(OH)_3$ en contraste con el $NO_2(OH)$.

El uso de orbitales *d* da como resultado tres efectos. En primer lugar, permite que se presente algún enlace $p\pi - d\pi$, como en el $R_3P = O$ ó R_3P

= CH_2. Así, los óxidos de aminas R_3NO poseen sólo una estructura canónica única $R_3\overset{+}{N} - \overset{-}{O}$ y son químicamente reactivos, mientras que los enlaces P-O son más cortos de lo que cabe esperar de la suma de los radios correspondientes a la presencia de enlace simple, lo que indica enlace múltiple, y son muy fuertes, del orden de 500 kJ mol^{-1}. En segundo lugar, existe la posibilidad de expansión de la capa de valencia mientras que el nitrógeno posee una covalencia máxima de cuatro. De este modo existen compuestos tales como PF_5, PPh_5, $P(OMe)_6^-$ y PF_6^-.

Obsérvese que para muchas de las especies 5-coordinadas, en especial las de fósforo, la diferencia de energía entre las configuraciones bipiramidal trigonal y piramidal cuadrada es pequeña y que esas especies son usualmente no rígidas estereoquímicamente (página 179).

Cuando se presenta la mejor coordinación en el estado III, como en el SbF_5^{2-}, existen cinco pares enlazantes y un par solitario que ocupa una posición de enlace, de modo que el ión puede considerarse como octaédrico, con un par electrónico actuando como ligando.

Finalmente, mientras el nitrógeno trivalente y los restantes elementos en compuestos tales como NEt_3, PEt_3, $AsPh_3$, etc, poseen pares solitarios y actúan como donadores, existe una profunda diferencia en su capacidad donadora hacia los metales de transición. La causa proviene del hecho de que aunque el NR_3 no posee orbitales aceptores internos, los restantes poseen tales orbitales, es decir, orbitales *d* vacíos, que pueden aceptar densidad electrónica a desde los orbitales *d* llenos del metal formándose enlaces $d\pi - d\pi$, como se estudiará con detalle más adelante (página 556).

17-2
Los elementos

El *fósforo* se obtiene por reducción del fosfato cálcico con carbón de coque y arena en un horno eléctrico. Luego se destila y se condensa bajo agua como P_4. Los alótropos del fósforo ya se han estudiado (páginas 207, 211).

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C = P_4 + 6CaSiO_3 + 10CO$$

El P_4 se conserva bajo agua para protegerlo del aire, en el que se inflama. Las variedades roja y negra son estables al aire pero arden con calentamiento. El P_4 es soluble en CS_2, benceno y disolventes orgánicos similares; es muy venoso.

Arsénico. El Sb y Bi se obtienen como metales (página 211) por reducción de sus óxidos con carbón o hidrógeno. Los metales arden en el oxígeno por calentamiento para formar los óxidos.

Todos los elementos reaccionan fácilmente con los halógenos pero no se alteran con los ácidos no oxidantes. El ácido nítrico da, respectivamente, ácido fosfórico, ácido arsénico, trióxido de antimonio y nitrato de bismuto, lo que pone bien de manifiesto el aumento del carácter metálico cuando se desciende en el grupo.

La interacción con diversos metales y no metales origina fosfuros, arseniuros y otros compuestos, que pueden ser iónicos, polímeros covalentes o sólidos de tipo metálico. El arseniuro de galio, GaAs –uno de los denominados compuestos III-V, o formados por un elemento del grupo III y otro del grupo V– posee propiedades semiconductores similares a las del Si y Ge.

COMPUESTOS DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO V

17-3
Hidruros, MH_3

La estabilidad de estos gases desciende rápidamente, de manera que el SbH_3 y BiH_3 son térmicamente muy inestables. Las energías medias de enlace son N-H, 391; P-H, 322; As-H, 247; y Sb-H, 255 kJ mol^{-1}.

La *fosfamina,* PH_3, se obtiene por acción de los ácidos sobre el fosfuro de zinc. Cuando está pura no se inflama espontáneamente, pero a menudo lo hace debido a la presencia de trazas de P_2H_4 o P_4 en estado de vapor. Se trata de una sustancia muy venenosa. A diferencia del NH_3, no se asocia en estado líquido. Es muy poco soluble en agua y se comporta como base muy débil. La afinidad protónica del PH_3 y NH_3 (ecuación 17-1) difieren considerablemente:

$$EH_3(g) + H^+(g) = EH_4{}^+(g) \qquad (17\text{-}1)$$

$$\Delta H^\circ = -770 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad \text{siendo E = P}$$

$$\Delta H^\circ = -866 \text{ kJ mol}^{-1} \qquad \text{siendo E = N}$$

pero el PH_3 y el IH gaseoso reaccionan para formar PH_4I como cristales incoloros inestables. En vista de su baja basicidad, tiene lugar en el agua la hidrólisis completa

$$PH_4I(s) + H_2O = H_3O^+ + I^- + PH_3(g)$$

El PH_3 se disuelve en los ácidos muy fuertes como $BF_3 \circ H_2O$ para formar $PH_4{}^+$. Se utiliza industrialmente para la obtención de compuestos orgánicos del fósforo, capítulo 29)

17-4
Haluros, MX_3, MX_5, y oxohaluros

A excepción del PF_3, los trihaluros se obtienen por halogenación directa, manteniendo el elemento en exceso. Con un exceso de halógeno se forman los compuestos MX_5. Los trihaluros se hidrolizan rápidamente en agua y son bastantes volátiles; las moléculas gaseosas poseen estructuras piramidales. Los cloruro y bromuros así como el PF_3 y PI_3 poseen redes molecu-

lares. Los compuestos AsI_3, SbI_3 y BiI_3 presentan estructuras de capas basadas en un empaquetamiento hexagonal compacto de átomos de iodo con átomos del grupo III en los huecos octaédricos. Se conocen dos formas del BiF_3, presentándose en ambas el número de coordinación 18, mientras qu el SbF_3 posee una estructura intermedia en la que las moléculas SbF_3 se unen a través de puentes de F, formando cada átomo Sb^{III} un entorno octaédrico distorsionado.

Trifluoruro de fósforo. Se trata de un gas tóxico, incoloro, que se obtiene por fluoración del PCl_3. Forma complejos con los metales de transición que son similares a los formados por el monóxido de carbono (página 557). A diferencia de los otros trihaluros, el PF_3 se hidroliza sólo lentamente en el agua, pero se ataca rápidamente por los álcalis. No posee propiedades de ácido Lewis.

Tricloruro de fósforo. Es un líquido de bajo punto de ebullición que se hidroliza violentamente en el agua formando ácido fosforoso. Reacciona fácilmente con el oxígeno dando $OPCl_3$. La *figura 17-1* muestra algunas de las reacciones importantes del PCl_3. Muchas de estas reacciones son típicas de otros compuestos MX_3 y también, con los cambios obvios en las fórmulas, del $OPCl_3$ y otros oxohaluros.

Trihaluros de arsénico. Los trihaluros de arsénico son similares a los de fósforo. El $SbCl_3$ se diferencia en que se disuelve en una cantidad limitada de agua formando una disolución clara que, por dilución, da oxocloruros insolubles tales como SbOCl y $Sb_4O_5Cl_2$. En las disoluciones no existen iones sencillos Sb^{3+}. El $BiCl_3$, sólido blanco cristalino, se hidroliza en el agua hasta BiOCl pero esta reacción es reversible;

$$BiCl_3 + H_2O \rightleftharpoons BiOCl + 2HCl$$

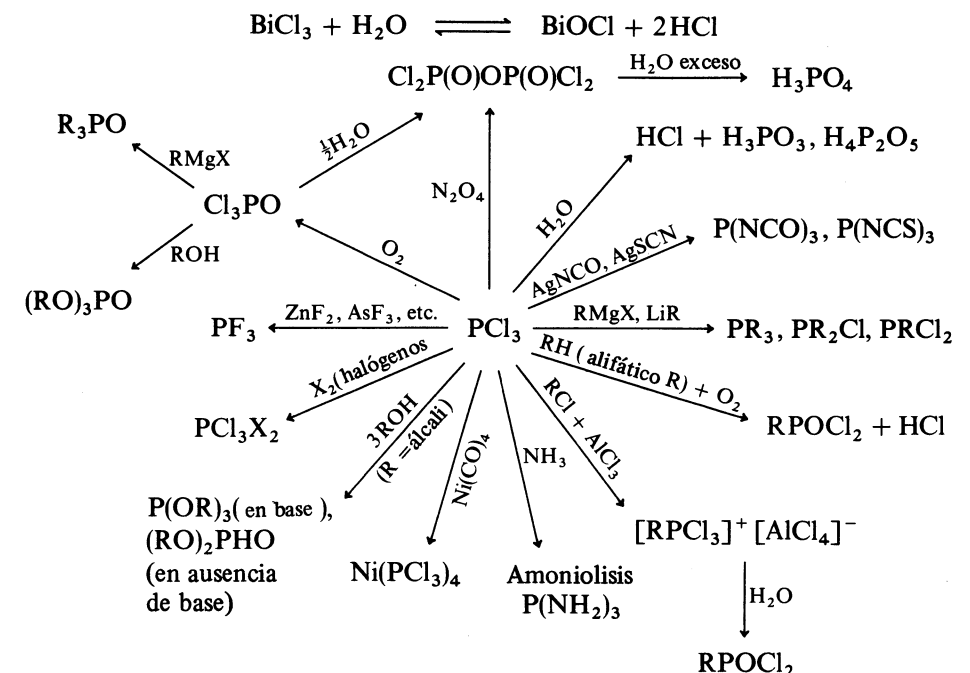


Figura 17-1 *Algunas reacciones importantes del* PCl_3. *Muchas de ellas son típicas para otros compuestos* MX_3 *así como para compuestos* MOX_3.

Pentafluoruro de fósforo. El pentafluoruro de fósforo, PF_5, se prepara por interacción del PCl_5 con CaF_2 a temperaturas de 300 a 400° C. Es un ácido Lewis muy fuerte y forma complejos con aminas, éteres y otras bases así como con F^-, en los que el fósforo alcanza una coordinación 6. No obstante, estos complejos orgánicos son menos estables que los de BF_3 y se descomponen rápidamente en el agua y alcoholes. En forma similar al BF_3, el PF_5 es un buen catalizador especialmente en las polimerizaciones iónicas. Lo mismo ocurre con el AsF_5.

Pentafluoruro de antimonio. El pentafluoruro de antimonio es un líquido viscoso (pe 150° C). Su asociación se debe a la polimerización a través de puentes de flúor. El cristal posee tetrameros cíclicos. Se utiliza principalmente en los "superácidos" (página 201).

Los compuestos AsF_5, SbF_5 y PF_5 son receptores potentes de ion fluoruro, formando iones MF_6^-. El ion PF_6^- es un anión "no complejante" común y apropiado.

El cloruro de fósforo (V) posee una estructura bipiramidal trigonal en los estados gaseoso y fundido y en las disoluciones en disolventes no polares, pero el sólido es $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$, ionizándose en disolventes polares como CH_3NO_2. Puede considerarse que el ion tetraédrico PCl_4^+ procede en este caso de la transferencia de Cl^- al aceptor de Cl^-, PCl_5. Por lo tanto, no es sorprendente que muchas sales del ion PCl_4^+ se obtengan cuando el PCl_5 reacciona con otros receptores de Cl^-, es decir,

$$PCl_5 + TiCl_4 \longrightarrow [PCl_4]_2^+[Ti_2Cl_{10}]^{2-} \quad y \quad [PCl_4]^+[Ti_2Cl_9]^-$$

$$PCl_5 + NbCl_5 \longrightarrow [PCl_4]^+[NbCl_6]^-$$

El pentabromuro de fósforo sólido también es iónico pero difiere del compuesto anterior, con una composición $PBr_4^+Br^-$. El antimonio, a diferencia del arsénico, forma un pentacloruro que es un líquido fumante, incoloro en estado puro y por lo general amarillo. Es un poderoso agente clorurante.

Haluros de fosforilo. Los haluros de fosforilo poseen una composición X_3PO en la que X puede ser F, Cl o Br. El más importante es el Cl_3PO, que se obtiene por las reacciones

$$2\,PCl_3 + O_2 \longrightarrow 2\,Cl_3PO$$

$$P_4O_{10} + 6\,PCl_5 \longrightarrow 10\,Cl_3PO$$

Las reacciones del Cl_3PO son muy semejantes a las del PCl_3 (*figura 17-1*). La hidrólisis en el agua conduce a la formación de ácido fosfórico. El Cl_3PO también posee propiedades donadoras, conociéndose muchos complejos en los que el oxígeno es el átomo de unión del ligando.

Los oxohaluros SbOCl y BiOCl se precipitan cuando se diluyen disoluciones de Sb^{III} y Bi^{III} en HCl concentrado.

17-5
Oxidos

Los óxidos de los elementos del grupo V son un ejemplo claro de las dos tendencias importantes que se manifiestan en alguna extensión en todos los grupos de la tabla periódica: 1) la estabilidad del estado de oxidación más alto decrece cuando aumenta el número atómico, y 2) en un estado de oxidación determinado, el carácter metálico de los elementos y, por tanto, la basicidad de los óxidos, aumenta con el incremento del número atómico. Así, los óxidos de P^{III} y As^{III} son ácidos, el óxido de Sb^{III} es anfotérico y el de Bi^{III} es totalmente básico.

Oxidos de fósforo. El pentóxido de fósforo se denomina así por razones históricas pero su fórmula molecular correcta es P_4O_{10} (*figura 17-2a*). Se obtiene quemando fósforo en exceso de oxígeno y posee al menos tres formas sólidas. Dos de ellas son polímeras pero la otra es una sustancia blanca y cristalina que sublima a 360° C y 1 atm. La sublimación es un método de purificación excelente, puesto que los productos de la hidrólisis incipiente, que son las impurezas más comunes, son comparativamente no volátiles. Esta forma y el vapor constan de moléculas en las que los átomos de P están situados en los vértices de un tetraedro con seis átomos de oxígeno situados en las aristas. Los cuatro átomos de O restantes se sitúan a lo largo de los ejes ternarios del tetraedro. Los enlaces P-O-P son sencillos pero las longitudes de los cuatro enlaces P-O en los vértices, indican enlace $p\pi$-$d\pi$, es decir, P = O.

El P_4O_{10} es uno de los agentes desecantes más efectivos que se conoce a temperaturas inferiores a 100° C. Reacciona con el agua formando una mezcla de ácidos fosfóricos (véase más adelante) cuya composición depende de la cantidad de agua y de otras condiciones. Incluso extraerá los componentes del agua de muchas otras sustancias consideradas en sí

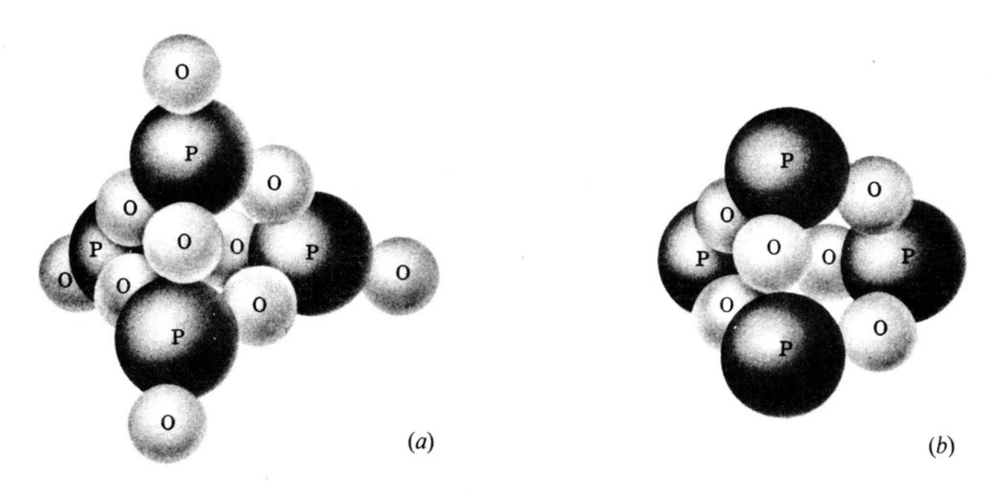


Figura 17-2 *La estructura de a)* P_4O_{10} *y b)* P_4O_6.

mismas como buenos agentes deshidratantes; por ejemplo, convierte el HNO_3 puro en N_2O_5 y el H_2SO_4 en SO_3. También deshidrata muchos compuestos orgánicos, por ejemplo, convierte amidas en nitrilos.

El *trióxido* es también polimorfo: una de las formas contiene moléculas discretas P_4O_6. La estructura (*figura 17-2b*) es similar a la del P_4O_{10}, excepto en que se han perdido los cuatro oxígenos apicales, no puente que contenía el último compuesto. El P_4O_6 es un compuesto volátil incoloro que se forma con un 50% de rendimiento cuando se quema P_4 en defecto de oxígeno. Tanto el As_4O_6 como el Sb_4O_6 son análogos en su estructura y naturaleza ácida al P_4O_6. El Bi_2O_3 y el hidróxido $Bi(OH)_3$ precipitado desde una disolución de bismuto(III) no poseen propiedades ácidas.

17-6
Sulfuros

El fósforo y el azufre se combinan directamente por encima de 100° C para formar diversos sulfuros, siendo los más importantes P_4S_3, P_4S_5, P_4S_7 y P_4S_{10}. Cada compuesto se obtiene calentando cantidades estequiométricas de P rojo y azufre. El P_4S_3 se emplea en las cerillas y es soluble en disolventes orgánicos como el disulfuro de carbono y benceno. El P_4S_{10} posee la misma estructura que el P_4O_{10}. Los restantes también tienen estructuras basadas en el grupo tetraédrico de átomos de fósforo con puentes P-S-P y grupos P = S en los vértices. El P_4S_{10} reacciona con los alcoholes:

$$P_4S_{10} + 8ROH \longrightarrow 4(RO)_2P(S)SH + 2H_2S$$

formando ditiofosfatos de dialquilo y diarilo que constituyen la base de muchos lubricantes para grandes presiones, de aditivos de aceites y de agentes de flotación.

Arsénico. El arsénico forma As_4S_3, As_4S_4, As_2S_3 y As_2S_5 por interacción directa. Los dos últimos pueden precipitarse también a partir de disoluciones ácidas de As^{III} y As^{V} mediante H_2S. El As_2S_3 es insoluble en agua y en los ácidos pero se comporta como ácido por disolución en soluciones de sulfuros alcalinos formando tioaniones. El As_2S_5 se comporta de manera similar. El As_4S_4, que se presenta en el mineral *rejalgar* posee una estructura con un tetraedro As_4.

A partir de disoluciones de Sb^{III}, el antimonio forma Sb_2S_3 por interacción directa o por precipitación con H_2S; se disuelve en un exceso de sulfuro formando tiocomplejos aniónicos, siendo probable que la especie principal sea $SbS_3{}^{3-}$. El Sb_2S_3 y el Bi_2S_3 poseen una estructura polimérica con aspecto de cinta en la que cada átomo Sb y cada átomo S está unido a tres átomos de la clase opuesta, formando pirámides entrelazadas SbS_3 y SSb_3.

El bismuto forma Bi_2S_3 de color pardo oscuro por tratamiento de disoluciones de Bi^{III} con H_2S; este compuesto no posee carácter ácido.

Algunos de los correspondientes seleniuros y telururos de As, Sb y Bi se han estudiado mucho por sus propiedades semiconductoras.

17-7
Los oxoácidos

En el capítulo 5 se estudiaron la naturaleza y propiedades de los oxoaniones de los elementos del grupo V. Aquí, se analizarán solamente los ácidos importantes y algunos de sus derivados.

Acido fosforoso. El ácido fosforoso se obtiene cuando el PCl_3 o el P_4O_6 se hidrolizan en el agua. Es un sólido incoloro delicuescente (pf 70° C, pK = 1,8). El ácido y sus mono y diésteres difieren del PCl_3 en la existencia de *cuatro* enlaces al P, siendo uno de ellos P-H. La presencia de hidrógeno unido al P puede demostrarse por rmn u otras técnicas espectroscópicas. En consecuencia, el ácido fosforoso se formula mejor como $HP(O)(OH)_2$, según (17-I). El ácido hipofosforoso H_3PO_2, también contiene enlaces P-H (17-II). En contraste, los triésteres tienen sólo tres enlaces al fósforo, por tanto, son semejantes al PCl_3. Los fosfitos de trialquilo y arilo, $P(OR)_3$, poseen propiedades donadoras excelentes frente a metales de transición, conociéndose muchos complejos.

H–O–P(H)(=O)–O–H

17-I

H–P(=O)(H)–O–H

17-II

El ácido fosforoso puede oxidarse por el cloro u otros agentes a ácido fosfórico, pero las reacciones son lentas y complicadas. Sin embargo, los triésteres se oxidan con bastante facilidad y deben protegerse del aire:

$$2(RO)_3P + O_2 = 2(RO)_3PO$$

Dichas sustancias sufren también la reacción de Michaelis-Arbusov con haluros de alquilo formándose fosfonatos de dialquilo:

$$P(OR)_3 + R'X \longrightarrow \underset{\text{Fosfonio intermedio}}{[(RO)_3PR']X} \longrightarrow RO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle OR}{|}}{P}}-R' + RX$$

El trimetilfosfito sufre fácilmente una isomerización espontánea al éster dimetílico del ácido metilfosfónico:

$$P(OCH_3)_3 \longrightarrow CH_3PO(OCH_3)_2$$

Acido ortofosfórico. El ácido ortofosfórico, H_3PO_4, que se denomina usualmente ácido fosfórico, es uno de los compuestos del fósforo más antiguamente conocidos y más importantes. Se obtiene en cantidades ingentes, normalmente como ácido siruposo al 85%, por reacción directa de fosfato cálcico molido con ácido sulfúrico y también quemando directamente el fósforo e hidratándo a continuación el P_4O_{10}. El ácido puro es un sólido cristalino incoloro (pf 42,35° C), muy estable y con propiedades esencialmente no oxidantes a temperaturas inferiores a 350-400° C. A altas temperaturas es bastante reactivo con los metales, a los que reduce, y ataca al cuarzo. El *ácido pirofosfórico* también se forma:

$$2H_3PO_4 \longrightarrow H_2O + H_4P_2O_7$$

pero esta conversión es lenta a la temperatura ambiente.

El ácido es tribásico: a 25° C, $pK_1 = 2{,}15$, $pK_2 = 7{,}1$, $pK_3 \approx 12{,}4$. El ácido puro y sus hidratos cristalinos contienen grupos tetraédricos PO_4 conectados por enlaces de hidrógeno. El enlace de hidrógeno persiste en las disoluciones concentradas y es el causante de su aspecto siruposo. En aquellas disoluciones cuya concentración es menor del ~50%, los aniones fosfato están unidos por el hidrógeno al agua líquida en lugar de a otros aniones fosfato.

Los fosfatos y los aniones fosfato polimerizados (para los que se desconocen los ácidos libres) se analizaron en la página 135. Mediante la reacción

$$OPCl_3 + 3ROH = OP(OR)_3 + 3HCl$$

puede obtenerse un gran número de *ésteres fosfato,* o también por oxidación de trialquilfosfitos. Los ésteres fosfato tales como el tributilfosfato se utilizan en la extracción de ciertos iones metálicos +4 (véase la página 516) a partir de disoluciones acuosas.

Los ésteres fosfato son muy importantes en los sistemas vivientes. Por esta causa, su hidrólisis ha sido muy estudiada. Los triésteres se atacan por OH^- en el P y por el H_2O en el C, dependiendo del pH.

$$OP(OR)_3 \begin{cases} \xrightarrow{^{18}OH^-} OP(OR)_2(^{18}OH) + RO^- \\ \xrightarrow{H_2{}^{18}O} OP(OR)_2(OH) + R^{18}OH \end{cases}$$

Los diésteres, que son fuertemente ácidos, se presentan en forma aniónica de manera completa a pH normal (y fisiológico):

$$\mathrm{RO{-}P(=O)(OH){-}OR'} \rightleftharpoons \mathrm{R'OPO_2OR^-} + \mathrm{H^+} \qquad K \approx 10^{-1.5}$$

De este modo son relativamente resistentes al ataque nucleofílico, bien por OH^- o H_2O, lo que se debe a que la catálisis enzimática es indispensable para lograr velocidades útiles de reacción.

En lo concerniente a los mecanismos de hidrólisis de la mayoría de los ésteres fosfato, en especial los enzimáticos, se ha establecido de un modo definitivo muy poco. Hay dos posibilidades importantes que son las siguientes.

1. Una etapa de desplazamiento nucleofílico (S_N2) con inversión:

$$\mathrm{H_2O(or\ OH^-)} + \mathrm{(O{=})P(OR)(^-O)(OR')} \longrightarrow \mathrm{HO{-}P({=}O)(^-O)(OR')} + \mathrm{HOR}$$

2. Liberación de un grupo "metafosfato" de vida corta, que recupera con rapidez la estructura de ortofosfato tetraconectado:

$$\mathrm{{-}O{-}P(O)(O){-}O{-}P(O)(O){-}O{-}P({=}O)(O^-){-}OH} \longrightarrow \quad (\mathrm{H^+}\ \ \mathrm{H^+})$$

$$\mathrm{{-}OPOPOH\ (O\ O / O\ O)} + \mathrm{"PO_3^-"} \xrightarrow{H_2O} \mathrm{H_2PO_4}$$

17-8
Química de los complejos de elementos del grupo VB

La química principal en solución acuosa del Sb^{III} es la de los complejos oxalato, tartrato e hidroxoácidos similares.

El ion $Sb(C_2O_4)_3{}^{3-}$ forma sales aislables, habiéndose demostrado que poseen una estructura de bipirámide pentagonal incompleta (*figura 17-3*), con un par solitario en una posición axial. Los complejos tartrato de antimonio(III) han sido muy estudiados habiéndose utilizado en la medicina como "tártaro emético" durante más de 300 años. La estructura del anión en esta sal, es decir, $K_2[Sb_2(d\text{-}C_4H_2O_6)_2]\cdot 3\ H_2O$ se muestra en la *figura 17-4*.

Unicamente en el caso del Bi existe una química catiónica verdadera.

Las soluciones acuosas contienen cationes hidratados bién definidos pero no hay evidencia de la existencia de un aquaión sencillo $[BI(H_2O)_n]^{3+}$. En las disoluciones neutras de perclorato las especies principales son $[Bi_6O_6]^{6+}$ o su forma hidratada, $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$, formándose a pH más elevado la especie $[Bi_6O_6(OH)_3]^{3+}$. Las especies $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$ contienen una disposición octaédrica de iones Bi^{3+} con un OH^- como puente en cada arista.

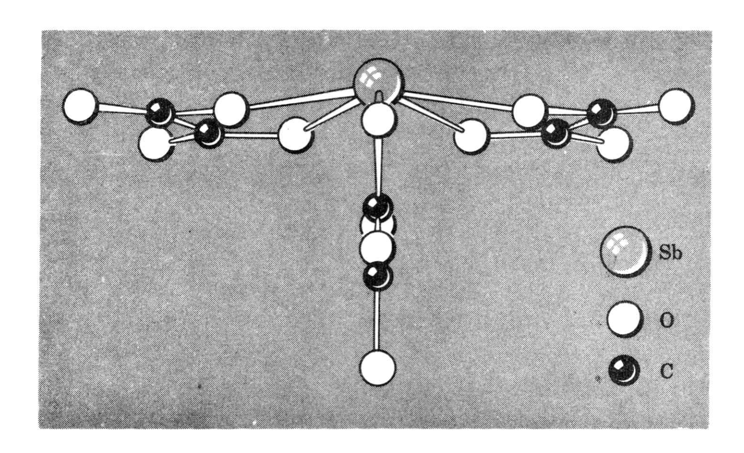


Figura 17-3 *El ion* $[Sb(C_2O_4)_3]^{3-}$ *proyectado sobre un plano aproximadamente perpendicular al plano basal de la pirámide pentagonal.*

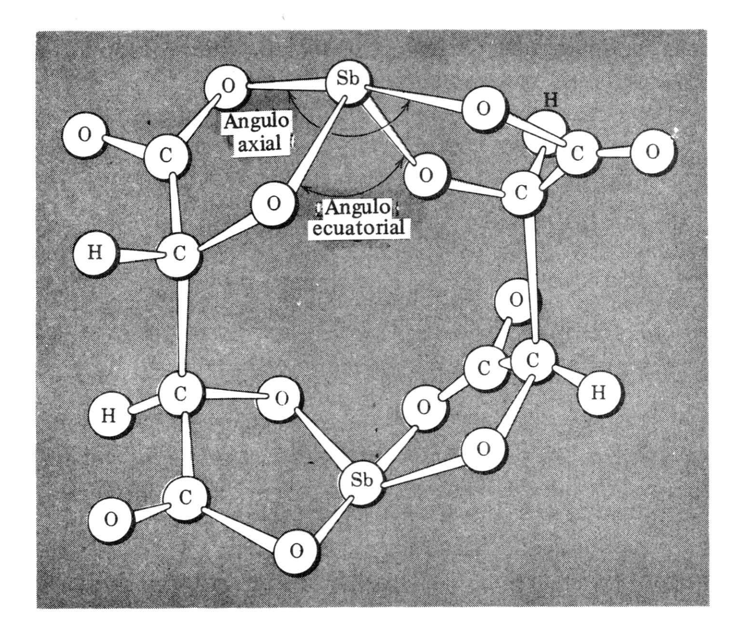


Figura 17-4 *Geometría del anión* $[Sb_2(C_4H_2O_6)_2]^{2-}$. *Las moléculas de agua unen los aniones en láminas por enlace de hidrógeno al oxígeno del grupo carboxilato. (Reproducida con permiso de Coord. Chem. Rev., 1969, 4, 323).*

17-9
Compuestos fósforo-nitrógeno

Se conocen muchos compuestos con enlaces P-N y P = N. Los enlaces R_2N-P son particularmente estables y se presentan ampliamente en combinación con enlaces a otros grupos monovalentes como P-R, P-Ar y P-halógeno.

Fosfacenos. Existen compuestos cíclicos o en cadena que contienen átomos de fósforo y nitrógeno alternantes con dos sustituyentes en cada átomo de fósforo. Los tres tipos estructurales principales son el trímero cíclico (17-III), el tetrámero cíclico (17-IV) y el oligomero o polimero de alto orden (17-V). Las series alternantes de enlaces sencillos y dobles en (17-III) hasta (17-V) se escriben por conveniencia, pero en general, se encuentra

```
  R     R              R      R
   \   /               |      |
    P               R—P=N—P—R          ┌   R   ┐
 N//  \N               |      ||         │   |   │
R\ |    || /R          N      N        ─┼─N=P─┼─
  P     P              ||     |          │   |   │
R/ \\N/  \R         R—P—N=P—R          └   R   ┘x
                       |      |
                       R      R
  17-III               17-IV              17-V
```

que todas las distancias P-N son iguales. Parece que son del orden de ≈1,5 puesto que sus longitudes, 1,56 a 1,61 Å son mucho más cortas que lo esperado (~1,80) para enlaces sencillos P-N. El hexaclorociclotrifosfaceno, $(NPCl_2)_3$, es un intermedio clave en la síntesis de muchos otros fosfacenos, produciéndose mediante la reacción

$$nPCl_5 + nNH_4Cl \xrightarrow{\text{in } C_2H_2Cl_4 \text{ or } C_6H_5Cl} (NPCl_2)_n + 4nHCl$$

Esta reacción produce una mezcla de especies $[NPCl_2]_n$, siendo n = 3, 4, 5, . . . y de especies lineales con bajo grado de polimerización. En condiciones favorables se obtiene un 90% de rendimiento de las especies con n = 3 ó 4, que pueden separarse por extracción, cristalización o sublimación.

La mayoría de las reacciones de los fosfacenos implican una sustitución de átomos de halógeno por otros grupos (OH, OR, NR_2, NHR o R) para dar derivados sustituidos total o parcialmente:

$$(NPCl_2)_3 + 6NaOR \longrightarrow [NP(OR)_2]_3 + 6NaCl$$

$$(NPCl_2)_3 + 6NaSCN \longrightarrow [NP(NCS)_2]_3 + 6NaCl$$

$$(NPF_2)_3 + 6PhLi \longrightarrow (NPPh_2)_3 + 6LiF$$

En moléculas parcialmente sustituidas son posibles muchos isómeros.

Los anillos en $(NPF_2)_x$, siendo x X 3 ó 4 son planos, y aquellos en los que $x = 5$ ó 6 se aproximan a la estructura plana. Para otros compuestos $(NPX_2)_n$, los anillos de seis miembros son planos o casi lo son, pero anillos más grandes no son planos. La *figura 17-5* muestra las estructuras de las especies $(NPCl_2)_3$ y $(NPClPh)_4$.

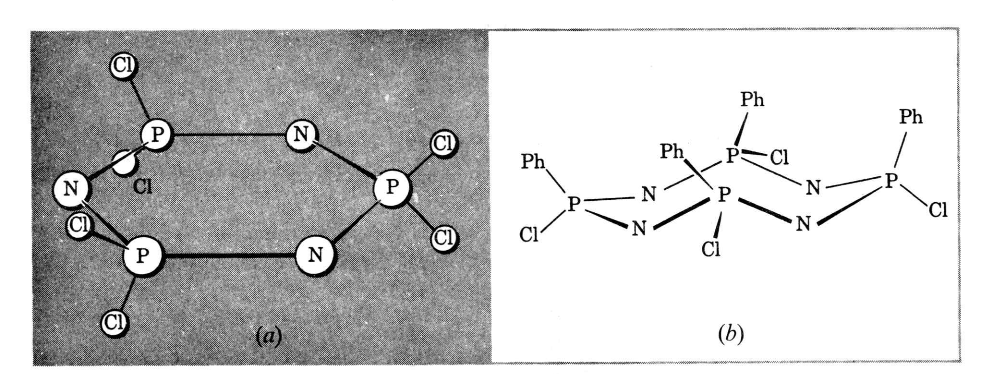


Figura 17-5 *Estructuras de dos fosfacenos cíclicos representativos. (a)* $(NPCl_2)_3$, *(b) totalmente cis* $(NPClPh)_4$.

Los fosfacenos lineales con alto grado de polimerización son materiales potencialmente útiles, en lo que concierne a sus propiedades mecánicas y físicas, pero generalmente no se ha empleado debido a su alta inestabilidad frente a la hidrólisis. Los polímeros útiles tienen grupos perfluoroalcoxi u otros análogos, por ejemplo $[NP(OCH_2CF_3)_2]_n$, que recuerdan al polietileno y son cristalinos e hidrófobos.

Cuestionario

A

1. ¿Por qué el fósforo forma moléculas P_4 mientras que el nitrógeno es N_2?
2. ¿Cómo se obtienen el fósforo blanco y el rojo a partir del fosfato cálcico?
3. ¿Cuáles son los principales factores causantes de las diferencias entre la química del nitrógeno y la del fósforo?
4. Explicar las diferencias entre el NMe_3 y PMe_3 en cuanto a su *a*) basicidad y *b*) capacidad donadora hacia los metales de transición.
5. Escribir las ecuaciones ajustadas de las reacciones:
   (i) $P_4 + HNO_3$ (ii) $AsCl_3 + H_2O$ (iii) $POCl_3 + H_2O$
   (iv) $P_4O_{10} + HNO_3$ (v) $P_4O_6 + H_2O$ (vi) Zn_3P + dilute HCl
6. ¿Cómo se obtiene el PCl_5? ¿Cuál es su estructura en disolución y en estado sólido?
7. Dibujar las estructuras del P_4O_{10} y As_4O_6
8. ¿Qué ocurre cuando se pasa H_2S por una disolución ácida (HCl) de P trivalente, As, Sb y Bi?
9. ¿Cuáles son las estructuras del *a*) ácido fosforoso y *b*) trietilfosfito?
10. ¿Cuál es la reacción de Michaelis-Arbusov?
11. ¿Por qué el ácido fosfórico puro tiene aspecto siruposo?
12. ¿Cuál es la estructura del tártaro emético?

13. ¿Qué son los fosfacenos y cómo se obtienen?
14. Describe la interacción del agua con $SbCl_3$ y $BiCl_3$.
15. ¿Cómo se prepara el PF_5? Dar sus propiedades químicas principales.
16. Comparar las estructuras y propiedades de los ácidos nítrico y fosfórico.

B

1. Analizar el enlace $d\pi - p\pi$ y sus efectos. Explicar y dar ejemplos de las diferencias entre las químicas del N y P.
2. ¿Qué son moléculas no rígidas estereoquímicamente? ¿Cuál es su papel en la química del fósforo?
3. El NF_3 no posee propiedades donadoras en absoluto, pero el PF_3 forma numerosos complejos, por ejemplo, $Ni(PF_3)_4$, con los metales de transición y es muy tóxico. Explicar estos hechos.
4. El P y Sb forman pentacloruros pero no lo hace el As. ¿Por qué?
5. ¿Cuál es la importancia y el mecanismo de hidrólisis de los ésteres fosfato?
6. El nitrógeno forma compuestos heterocíclicos como la piridina. ¿Cabría esperar que el P hiciese lo mismo? ¿Cúales serían las propiedades similares?
7. Escribir un ensayo comparando los óxidos de nitrógeno con los de fósforo.
8. ¿Por qué el NCl_3 es inestable y muy explosivo mientras que el PCl_3 no lo es? ¿Cómo se esperaría que reaccionasen con el agua o con el NaOH diluido?

Capítulo 17

Guía de estudio

Lecturas complementarias

Alcock, H. R., *Phosphorus-Nitrogen Compounds,* Academic Press, 1972.

Corbridge, D. E., *The Structural Chemistry of Phosphorus,* Elsevier, 1974.

Doak, G. O. y Freedman, L. D., *Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth,* Wiley-Interscience, 1970.

Fluck, E., "The Chemistry of Phosphine," *Topics in Current Chemistry,* Springer-Verlag, 1973.

Grayson, M. y Griffiths, E. J., eds., *Topics in Phosphorus Chemistry,* Vols. 1-7, Wiley, 1964-1973.

Mellor's Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. III, Suplemento III, Longmans Green, 1972.

Van Wazer, J. R., *Phosphorus and Its Compounds,* Interscience, 1958.

18

oxígeno

18-1
Introducción

Se conocen compuestos del oxígeno con todos los elementos excepto He, Ne y posiblemente Ar. El oxígeno molecular (dioxígeno, O_2) reacciona con todos los elementos restantes excepto los halógenos, algunos metales nobles y los gases nobles, bien a la temperatura ambiente o mediante calentamiento.

La química del oxígeno implica alcanzar la configuración del neón por una de las formas siguientes:

1. Ganancia de electrones para formar O^{2-}.

2. Formación de dos enlaces covalentes sencillos —O— o un enlace doble = O, como en el $(CH_3)_2C = O$, o bien, $Cl_5Re = O$.

3. Formación de un enlace sencillo y ganancia electrónica, como en OH^- u OEt^-.

4. Formación de tres, o menos generalmente, cuatro enlaces covalentes como en los iones oxonio H_3O^+, R_3O^+ y $Be_4O(CO_2CH_3)_6$.

Oxidos. La variación en las propiedades físicas que muestran los óxidos binarios de los elementos puede atribuirse a la que ocurre en los tipos de enlace que van desde el esencialmente iónico al completamente covalente (véase también el capítulo 4, página 119 y capítulo 5, página 124).

La formación del ion óxido a partir del oxígeno molecular requiere mucha energía, 1000 kJ mol^{-1} aproximadamente:

$$\tfrac{1}{2}O_2(g) = O(g) \qquad \Delta H = 248 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$O(g) + 2e = O^{2-}(g) \qquad \Delta H = 752 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Cuando se forma un óxido metálico iónico, también se gasta energía en la evaporación e ionización de los átomos metálicos. La existencia de

muchos óxidos iónicos es el resultado de las altas energías reticulares de los óxidos que contienen el pequeño y doblemente cargado (1,40 Å) ion O^{2-}.

Cuando la energía reticular no es suficiente para suministrar la energía necesaria para la ionización completa, se forman óxidos con un carácter principalmente covalente, por ejemplo, BeO, SiO_2, B_2O_3, etc.

Los óxidos moleculares esencialmente covalentes son compuestos tales como CO_2, SO_2, NO_2, etc., en los que es importante el enlace múltiple. También se forman óxidos covalentes con enlaces sencillos, por ejemplo, P_4O_{10}. Las propiedades químicas de los iones óxido e hidróxido se estudiaron en el capítulo 5, página 124.

Oxígeno covalente bicoordinado. Los compuestos de fórmula R_2O invariablemente son angulares. Puede considerarse que el enlace implica a los orbitales híbridos sp^3 con dos enlaces covalentes de 2 electrones y dos pares solitarios. El ángulo tetraédrico varía ampliamente dependiendo de la naturaleza de R, por ejemplo, H_2O, 104.5°, Me_2O, 111°. Cuando los átomos unidos al oxígeno poseen orbitales d disponibles, aparece con frecuencia en los enlaces al oxígeno algún carácter $d\pi - p\pi$, mientras que los ángulos X-O-X pueden ser incluso mayores, por ejemplo, $H_3Si{-}O{-}SiH_3$, > 150°, Si-O-Si en el cuarzo, 142°. En algunos complejos de metales de transición tiene lugar el caso extremo de un enlace lineal X – O – X, por ejemplo, $[Cl_5Ru - O - RuCl_5]^{4-}$. Los enlaces σ se forman mediante orbitales híbridos sp del O, quedando así dos pares de electrones π en orbitales p puros. Estos pueden interaccionar con orbitales $d\pi$ vacíos del átomo metálico. Los compuestos oxigenados R_2O se comportan como bases Lewis y cuando R_2O funciona como base, el átomo de oxígeno llega a tener coordinación 3, como por ejemplo,

$$Et_2O + BF_3 = Et_2OBF_3$$

La formación de iones oxonio es similar a la de iones amonio;

$$:NH_3 + H^+ = NH_4^+$$

$$\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}H_2 + H^+ = :OH_3^+$$

El oxígeno es menos básico que el nitrógeno, por lo que los iones oxonio son menos estables. Obsérvese que es muy poco probable que se obtengan iones del tipo OH_4^{2+}, incluso aunque la especie $:OH_3^+$ posea todavía un par solitario, debido a la repulsión electrostática que ejerce el ion cargado sobre el otro protón que se acerca. De manera análoga a las especies NR_3, las OR_3^+ sufren una inversión rápida (página 317).

Oxígeno con enlace múltiple. Existen muchos compuestos con oxígeno monocoordinado y con enlace múltiple. Algunos ejemplos son $OSCl_2$, $OPMe_3$, $OV(acac)_2$ y OUO^{2+}. El orden de enlace X-O puede variar desde prácticamente la unidad en los óxidos de aminas, por ejemplo, $R_3\overset{+}{N}{:}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{:}^-$, pasando por varias formas de enlace π hasta 2. El ejemplo de enlace π más simple es el de las cetonas $RR'C = O$, en las que existe un enlace π perpendicular al plano de la molécula.

18-2
Estado natural, propiedades y formas alotrópicas

El oxígeno posee tres isótopos, ^{16}O (99.759%), ^{17}O (0.0374%), y ^{18}O (0.2039%). La destilación fraccionada del agua permite obtener concentrados que contienen hasta 97 átomos % de ^{18}O o hasta 4 átomos % de ^{17}O. El ^{18}O se emplea como trazador en el estudio de los mecanismos de reacción de los compuestos oxigenados. Aunque el ^{17}O posee spin nuclear (5/2), su poca abundancia implica la necesidad de emplear métodos como el de la acumulación espectral y el de la transformada de Fourier, incluso cuando se emplean muestras enriquecidas. Un ejemplo de estudio de resonancia ^{17}O es la diferenciación entre el H_2O de un complejo, por ejemplo $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ y el agua del disolvente.

El oxígeno posee dos alotropos; el dioxígeno, O_2 y el trioxígeno u ozono, O_3. El O_2 es paramagnético en todos sus estados y posee una energía de disociación bastante alta, de 496 kJ mol^{-1}. La teoría simple de enlace valencia predice la estructura electrónica $:\ddot{O}=\ddot{O}:$ que, aunque explica la fortaleza del enlace, falla en la explicación del paramagnetismo. No obstante, la teoría de OM (página 75) explica fácilmente el estado fundamental de triplete con un doble enlace. Existen diversos estados singulete de situación interna que son importantes en las oxidaciones fotoquímicas (página 349). De manera similar al NO, que posee un electrón desapareado en un OM (π^*) antienlazante, las moléculas de oxígeno se asocian sólo débilmente, y el apareamiento electrónico verdadero que conduciría a la formación de una especie simétrica O_4 no tiene lugar ni incluso en el sólido. Ambos estados líquido y sólido del O_2 son de color azul pálido.

Ozono. La acción de una descarga eléctrica silenciosa sobre el O_2, produce O_3 en concentraciones de hasta el 10%. El gas ozono es perceptiblemente azul y es diamagnético. El ozono puro obtenido por licuefacción fraccionada de mezclas $O_2 - O_3$, resulta un líquido explosivo de color azul intenso. La acción de la luz ultravioleta sobre el O_2 produce trazas de ~ 25 km. Este hecho resulta de importancia vital en la protección de la superficie terrestre de la exposición excesiva a la luz ultravioleta. El ozono es muy endotérmico:

$$O_3 = \tfrac{3}{2}O_2 \qquad \Delta H = -142 \text{ kJ mol}^{-1}$$

pero se descompone sólo lentamente a 250° C en ausencia de catalizadores y luz ultravioleta.

La molécula O_3 es simétrica y angular: < O-O-O, 117°; O-O, 1,28 Å. Puesto que las distancias del enlace O-O en el HOOH son de 1,49 Å (enlace simple) y en el O_2, de 1,21 Å (~ enlace doble), es evidente que los enlaces O-O en el O_3 deben tener mucho carácter de enlace doble. En términos de la descripción de resonancia, esto puede explicarse del modo siguiente:

$$:\ddot{O}::\ddot{O}:\ddot{O}: \longleftrightarrow :\ddot{O}:\ddot{O}::\ddot{O}$$

Propiedades químicas del O_2 y O_3. El ozono es un agente oxidante mucho más poderoso que el O_2 y reacciona con muchas sustancias en condiciones en que no lo hace el O_2. La reacción

$$O_3 + 2KI + H_2O \longrightarrow I_2 + 2KOH + O_2$$

es cuantitativa y puede utilizarse para análisis. El ozono se emplea en las oxidaciones de los compuestos orgánicos y en la purificación del agua. Los mecanismos de oxidación implican probablemente procesos en cadena de radicales libres así como formación de intermedios con grupos –OOH. En disolución ácida, el O_3 posee un poder oxidante inferior tan sólo al del F_2, ion perxenato, oxígeno atómico, radicales OH y algunas otras escasas especies.

Los potenciales siguientes indican las fuerzas oxidantes del O_2 y O_3 en solución acuosa común:

$$O_2 + 4H^+(10^{-7}M) + 4e = 2H_2O \qquad E^\circ = +0{,}815V$$

$$O_3 + 2H^+(10^{-7}M) + 2e = O_2 + H_2O \qquad E^\circ = +1{,}65V$$

El primer paso en la reducción del O_2 en disolventes apróticos tales como dimetilsulfóxido y piridina parece ser una etapa monoelectrónica que conduce a la formación del anión superóxido:

$$O_2 + e = O_2^-$$

mientras que en solución acuosa tiene lugar una etapa bielectrónica que conduce a la formación de HO_2^-:

$$O_2 + 2e + H_2O = HO_2^- + OH^-$$

Partiendo del potencial dado anteriormente puede verse que el agua neutra saturada con O_2 es un agente oxidante bastante bueno. Por ejemplo, aunque el Cr^{2+} es verdaderamente estable a la oxidación en agua pura, en agua saturada de aire se oxida rápidamente; el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} en presencia de aire (sólo lentamente en medio ácido, pero rápidamente en uno básico), aunque en agua libre de aire el Fe^{2+} es bastante estable:

$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+} \qquad E^\circ = +0.77\ V$$

Muchas oxidaciones realizadas por el oxígeno en solución ácida son lentas, pero las velocidades de oxidación pueden incrementarse en gran manera mediante el uso de cantidades catalíticas de iones metálicos de transición, en especial de Cu^{2+}, en cuyo caso está implicado un ciclo redox Cu^I-Cu^{II}

El O_2 es fácilmente soluble en disolventes orgánicos; un simple vestido de estos líquidos en el aire basta para saturarlos de O_2. Esto debería recordarse siempre que se determine la reactividad de materiales sensibles al aire en soluciones de disolventes orgánicos.

Las medidas de espectros electrónicos de alcoholes, éteres, banceno e incluso hidrocarburos saturados muestran que existe reacción de tipo de transferencia de carga con la molécula de oxígeno. No obstante, no existe formación verdadera de complejo, puesto que los calores de formación son mínimos y los cambios espectrales se deben al contacto entre las moléculas a distancias de van der Waals. El ejemplo clásico es el de la N, N-dimetilanilina que toma color amarillo en el aire u oxígeno y se vuelve incolora cuando se separa el oxígeno. Esos complejos de transferencia de carga débil hacen más intensas ciertas transiciones electrónicas en moléculas; también constituyen una posible primera etapa en las fotooxidaciones.

El O_2 puede formar aductos con ciertos complejos de metales de transición, a veces reversiblemente (página 354). Aunque la entidad O_2 permanece intacta, los complejos pueden describirse como poseedores de iones O_2^- u O_2^{2-} coordinados, unidos al metal en un anillo de tres miembros o como grupo puente. El O_2 coordinado es más reactivo que el O_2 libre, por lo que sustancias que no se oxidan directamente en condiciones suaves pueden atacarse en presencia de complejos metálicos.

El O_2 en estado singulete y las oxidaciones fotoquímicas. La configuración electrónica de menor energía de la molécula O_2 que contiene dos electrones en orbitales π^*, da lugar a tres estados, como se muestra a continuación. Las moléculas de oxígeno en estados singulete excitados, especialmente el $^1\Delta_g$, que posee una vida mucho más larga que el estado

Estado	π_a^*	π_b^*	*Energía*
$^1\Sigma_g^+$	↑	↓	155 kJ (~13,000 cm^{-1})
$^1\Delta_g$	↑↓	—	92 kJ (~8,000 cm^{-1})
$^3\Sigma_g^-$	↑	↑	0(estado fundamental)

$^1\Sigma_g^+$, reaccionan con una amplia variedad de sustratos orgánicos no saturados, produciendo oxidaciones limitadas y específicas; una reacción muy típica es la adición, 1,4 a un 1,3-dieno, de tipo Diels-Alder:

+ O_2(singulete) ⟶ O—O

Las moléculas de oxígeno en estado singulete se generan fotoquímicamente por irradiación en presencia de un sensibilizador o "sens" (normalmente se trata de un derivado de la fluoresceina, azul de metileno, ciertas porfirinas o ciertos hidrocarburos aromáticos policíclicos) probablemente del modo siguiente:

$$^1\text{Sens} \xrightarrow{h\nu} {}^1\text{Sens}^*$$
$$^1\text{Sens}^* \longrightarrow {}^3\text{Sens}^*$$
$$^3\text{Sens}^* + {}^3O_2 \longrightarrow {}^1\text{Sens} + {}^1O_2$$
$$^1O_2 + \text{Sustrato} \longrightarrow \text{Productos}$$

La transferencia de energía desde el sensibilizador excitado en estado triplete, ^{3}Sens*, al $^3O_2$ para formar $^1O_2$ es un proceso de spín permitido. El oxígeno en estado singulete (especialmente $^1\Delta_g$) también se genera químicamente en la reacción

$$H_2O_2 + ClO^- \longrightarrow Cl^- + H_2O + O_2(^1\Delta_g)$$

por lo que llevando a cabo esta reacción en alcohol en presencia de sustratos, pueden producirse cantidades útiles de productos. El oxígeno en estado singulete puede estar implicado en muchos procesos biológicos y en otras oxidaciones en las que se emplea O_2, en especial en presencia de luz.

COMPUESTOS OXIGENADOS

La mayoría de los compuestos oxigenados se describen en la química de los restantes elementos. Aquí se mencionarán algunos compuestos importantes y clases de ellos.

18-3
Peróxido de hidrógeno

El H_2O_2 puro es un líquido incoloro (pe 152,1° C, pc − 0,41° C). Se parece al agua en muchas de sus propiedades físicas e incluso está más fuertemente asociado mediante enlace de hidrógeno, con una densidad que es un 40% mayor que la del agua. Posee una alta constante dieléctrica, pero su utilidad como disolvente ionizante está limitada por su fuerte naturaleza oxidante y su fácil descomposición en presencia de trazas de muchos iones de metales pesados, de acuerdo con la ecuación:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2 \qquad \Delta H = -99\,\text{kJ mol}^{-1}$$

En solución acuosa diluida es más ácido que el agua:

$$H_2O_2 = H^+ + HO_2^- \qquad K_{20^\circ} = 1.5 \times 10^{-12}$$

La molécula H_2O_2 posee una estructura de cadena oblicua *(figura 18-1)*.

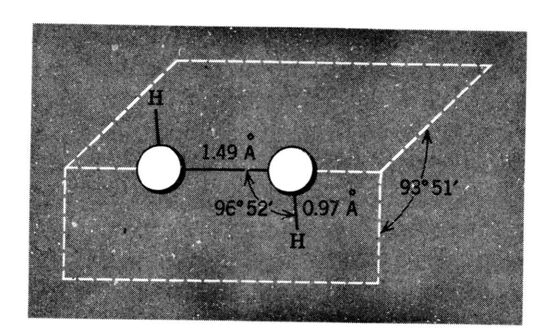


Figura 18-1 *Estructura del peróxido de hidrógeno.*

Existen dos métodos para la producción de peróxido de hidrógeno en gran escala. Uno es el de la autooxidación de un antraquinol, como el 2-etilantraquinol:

OH — C_2H_5 — OH $\underset{H_2/Pd}{\overset{O_2}{\rightleftharpoons}}$ O — C_2H_5 — O $+ H_2O_2$

La quinona resultante se reduce con gas H_2. El H_2O_2 se obtiene como solución acuosa al 20%. Como materiales de partida sólo se requiere O_2, H_2 y H_2O.

Un método más antiguo y más caro es el de la oxidación electrolítica del ácido sulfúrico o de soluciones de ácido sulfúrico-sulfato amónico para formar ácido peroxodisulfúrico, que luego se hidroliza hasta que se obtiene H_2O_2:

$$2HSO_4^- \longrightarrow HO_3S{-}O{-}O{-}SO_3H + 2e^-$$

$$H_2S_2O_8 + H_2O \longrightarrow H_2SO_5 + H_2SO_4 \text{ (Rápida)}$$

$$H_2SO_5 + H_2O \longrightarrow H_2O_2 + H_2SO_4 \text{ (Lenta)}$$

Por destilación fraccionada puede obtenerse a continuación H_2O_2 del 90 al 98%.

La química redox del H_2O_2 en solución acuosa se resume mediante los potenciales:

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O \qquad E^\circ = 1{,}77\text{V}$$

$$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2 \qquad E^\circ = 0{,}68 \text{ V}$$

$$HO_2^- + H_2O + 2e = 3OH^- \qquad E^\circ = 0{,}87 \text{ V}$$

que muestran que el peróxido de hidrógeno es un agente oxidante fuerte en disolución ácida o básica. Se comporta como agente reductor sólo frente a agentes oxidantes muy fuertes como el MnO_4^-.

Las disoluciones de peróxido de hidrógeno al 30%, o diluido, se emplean mucho como oxidantes. Las oxidaciones en medio ácido con peróxido de hidrógeno son lentas, mientras que en disolución básica son generalmente rápidas. La descomposición a H_2O y O_2, que puede considerarse como auto-oxidación, ocurre más rápidamente en disolución básica; por lo tanto, puede destruirse mejor un exceso de H_2O_2 mediante calentamiento en disolución básica.

Muchas reacciones en disolución en las que interviene H_2O_2 (y también O_2) implican la formación de radicales libres. La descomposición del H_2O_2 catalizada por iones metálicos y otras reacciones se llevan a cabo con producción de radicales, de los que los más importantes son el HO_2 y OH. El HO_2 se ha detectado en soluciones acuosas en las que el H_2O_2 interacciona con los iones Ti^{3+}, Fe^{2+} o Ce^{4+}.

18-4
Peróxidos y superóxidos

Existen sustancias que son derivadas formalmente del O_2^{2-} y O_2^-, respectivamente. Los metales alcalinos, Ca, Sr y Ba forman los *peróxidos iónicos.* El peróxido de sodio se obtiene comercialmente por oxidación con aire del Na, formándose primero el Na_2O y luego el Na_2O_2; es un polvo amarillento, muy higroscópico aunque térmicamente estable a 500° C, que contiene también alrededor de un 10% de superóxido, de acuerdo con los estudios realizados.

Los peróxidos iónicos forman H_2O_2 en agua o ácidos diluidos. Todos ellos son poderosos agentes oxidantes, convirtiendo los materiales orgánicos en carbonato, incluso a temperaturas moderadas. El Na_2O_2 también oxida algunos metales, por ejemplo, el Fe pasa violentamente a FeO_4^{2-}. El mismo compuesto se utiliza para fusiones oxidantes. Los peróxidos alcalinos reaccionan también con CO_2:

$$2CO_2(g) + 2M_2O_2 \longrightarrow 2M_2CO_3 + O_2$$

Los peróxidos pueden actuar también como agentes reductores frente a sustancias tan fuertemente oxidantes como el permanganato.

Otros metales electropositivos como Mg, los lantánidos o el ion uranilo también forman peróxidos que poseen un carácter intermedio entre los peróxidos iónicos y los esencialmente covalentes de metales como el Zn, Cd y Hg.

Muchos peróxidos iónicos forman hidratos bien cristalizados tales como $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ y $M^{II}O_2 \cdot 8H_2O$, que contienen iones discretos O_2^{2-} a los que se unen moléculas de agua mediante enlaces de hidrógeno formándose cadenas del tipo

$$\cdots O_2^{2-}\cdots(H_2O)_8\cdots O_2^{2-}\cdots(H_2O)_8\cdots$$

Superóxidos iónicos. Los superóxidos iónicos, MO_2, se forman por interacción de O_2 con K, Rb o Cs, como sólidos cuyo color va del amarillo al naranja. El NaO_2 puede obtenerse sólo por reacción del Na_2O_2 con O_2 a 300 atm y 500° C. El LiO_2 no ha podido aislarse. Los superóxidos de los alcalinotérreos, Mg, Zn y Cd se presentan sólo en pequeñas concentraciones como disoluciones sólidas en los peróxidos. El ion O_2^- posee un electrón desapareado. Los superóxidos son agentes oxidantes muy poderosos. Reaccionan vigorosamente con el agua:

$$2O_2 \ + H_2O = O_2 + HO_2^- + OH^-$$

$$2HO_2^- = 2OH^- + O_2 \text{ (Lenta)}$$

La reacción con el CO_2, que supone la formación de intermedios peroxocarbonato, se utiliza para la separación de CO_2 y regeneración de O_2 en sistemas cerrados (ej., submarinos). La reacción total es

$$4MO_2(s) + 2CO_2(g) = 2M_2CO_3(s) + 3O_2(g)$$

18-5
Otros peroxocompuestos

Existen muchos *peróxidos orgánicos* e *hidroperóxidos.* Los ácidos peroxocarboxílicos, por ejemplo, el ácido peracético, pueden obtenerse por acción de H_2O_2 sobre anhídridos de ácidos. Los peroxoácidos son oxidantes útiles y fuentes de radicales libres, por ejemplo, por tratamiento con Fe^{2+}(aq). El peróxido de benzoilo y el hidroperóxido de cumilo son moderadamente estables y se emplean mucho cuando se requiere iniciar la formación de radicales libres y en las reacciones de polimerización.

Los peroxocompuestos orgánicos se obtienen también por *autooxidación* de éteres, alquenos y otros compuestos mediante exposición el aire. La autooxidación es una reacción en cadena de radicales libres iniciada por los radicales generados por interacción del oxígeno y trazas de metales tales como Cu, Co o Fe. El ataque sobre enlaces reactivos específicos C-H por un radical, $X^\bullet$, produce primero $R^\bullet$ y luego hidroperóxidos que pueden reaccionar posteriormente:

$$RH + X^\bullet \longrightarrow R^\bullet + HX$$

$$R^\bullet + O_2 \longrightarrow RO_2^\bullet$$

$$RO_2^\bullet + RH \longrightarrow ROOH + R^\bullet$$

Si se destilan los disolventes oxidados pueden producirse explosiones, por lo que deben lavarse con una solución de $FeSO_4$ acidificada o, en el caso

de éteres e hidrocarburos, deben pasarse por una columna de alúmina activada. No existen peróxidos cuando el reactivo Fe^{2+} + SCN^- no da color rojo, indicativo de la presencia del ion $Fe(SCN)^{2+}$.

También existen muchos peroxocompuestos inorgánicos en los que –O– está sustituido por grupos –O-O–, tales como el ácido peroxodisulfúrico, $(HO)_2S(O)OOS(O)(OH)_2$, mencionado antes. Los peroxodisulfatos de amonio y potasio (página 420) se utilizan comúnmente como agentes oxidantes fuertes en solución ácida, por ejemplo, en la conversión de C en CO_2, Mn^{2+} en MnO_4^- o Ce^{3+} en Ce^{4+}. Si no se utiliza ion plata como catalizador, las dos últimas reacciones son lentas y normalmente incompletas.

Es importante diferenciar los peroxocompuestos verdaderos, que contienen grupos –O-O– de los compuestos que contienen peróxido de hidrógeno de cristalización, como $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ o $Na_4P_2O_7 \cdot nH_2O_2$.

18-6
El catión dioxigenilo

La interacción de PtF_6 con O_2 da como resultado un sólido naranja, O_2PtF_6, isomorfo con el compuesto $KPtF_6$, que contiene el ion paramagnético O_2^+. Esta reacción tuvo importancia, puesto que condujo a Bartlett al tratamiento de PtF_6 con xenón (página 447). Se conocen algunas sales diferentes del ion O_2^+.

Resulta instructiva la comparación entre las diversas especies $O_2^{n\pm}$, puesto que proporcionan un ejemplo importante del efecto que ejerce la variación del número de electrones en orbitales antienlazantes sobre la longitud y frecuencia de tensión de un enlace, tal como muestran los datos de la tabla 18-1.

Tabla 18-1 *Valores del enlace en especies oxigenadas*

Especies	Dist. 0-0(A)	Número de electrones π^*	$\nu_{O-O}(cm^{-1})$
O_2^+	1.12	1	1860
O_2	1.21	2	1556
O_2^-	1.33	3	1145
O_2^{2-}	1.49	4	~770

18-7
Complejos de dioxígeno

Aunque el modo más común de reacción del oxígeno molecular con los complejos de metales de transición es la oxidación, es decir, la captación de electrones del metal (o, a veces, del sistema ligando), en circunstancias apropiadas la molécula de oxígeno o *dioxígeno* puede comportarse como

ligando. La reacción de dioxígeno con un complejo de manera que se incorpore el dioxígeno intacto se denomina *oxigenación,* en contraste con la oxidación en la que el O_2 pierde su identidad.

Las reacciones de oxigenación en general son reversibles aunque esto no se cumpla invariablemente. Es decir, aumentando la temperatura o reduciendo la presión parcial de O_2, el ligando dioxígeno se pierde por disociación o transferencia a otro receptor (que puede estar oxidado). El proceso de oxigenación reversible tiene una función esencial en los procesos de la vida. Los ejemplos mejor conocidos implican a las moléculas de hemoglobina y mioglobina de los animales superiores, que se estudiarán en el capítulo 31. Existen diversos complejos de cobalto transportadores de oxígeno sintético (sección 24-33), aunque no siempre se ha establecido precisamente de qué modo se une el oxígeno al cobalto.

En este lugar, nos interesaremos principalmente por la clase de compuestos que se conocieron primero, con el descubrimiento de la reacción de Vaska en 1963,

$$\text{IrCl(CO)(PPh}_3)_2 + O_2 \rightleftharpoons \text{IrCl(CO)(PPh}_3)_2(O_2)$$

Esta reacción es reversible. En la actualidad se conocen complejos diamagnéticos de dioxígeno de Fe, Ru, Rh, Ir, Ni, Pd y Pt. En todos aquellos complejos que se han estudiado por difracción de rayos X, el átomo metálico y el ligando dioxígeno forman un triángulo isósceles. No obstante, las distancias O-O varían considerablemente desde 1.31 a 1.63 Å, como muestran las estructuras de la *figura 18-2.* Esta variación parece depender de la densidad electrónica en el átomo metálico que, por otra parte, depende mucho de los restantes ligandos presentes. Además, existe una correlación completa entre la longitud del enlace O-O y el grado de reversibilidad de la reacción: los compuestos con los enlaces O-O más largos se forman irreversiblemente.

No se conoce bien la naturaleza del enlace metal-a-dioxígeno. Los dos orbitales σ y π de los átomos de oxígeno tienen una función importante. En la mayoría de los complejos que se forman de modo irreversible, es decir, aquellos con los enlaces O-O más largos, la estructura electrónica puede describirse bastante precisamente por una serie de tres enlaces simples, dos M-O y uno O-O. Sin embargo, esto puede ser un esquema demasiado sencillo, puesto que los resultados de espectroscopía electrónica implican la transferencia de 1,4 electrones aproximadamente hacia el oxígeno, en el caso del compuesto $(Ph_3P)_2PtO_2$, que se forma de manera irreversible. Al menos, en sentido *formal,* la formación de un compuesto de O_2, puede visualizarse como una reacción de adición oxidativa (capítu-

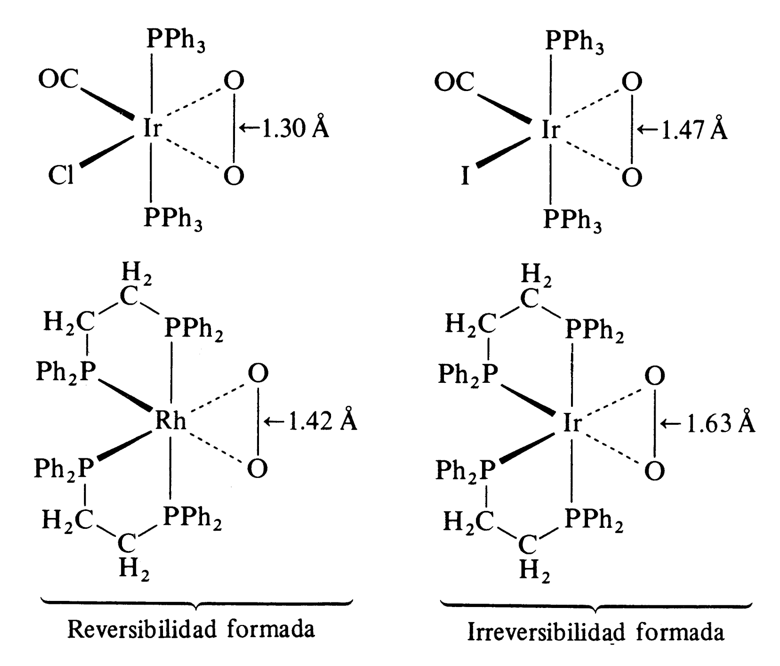


Figura 18-2 *Cuatro complejos representativos de dioxígeno que muestran la correlación entre las distancias* O-O *y la reversibilidad de sus reacciones de formación.*

lo 30). Más adelante se analizará el uso catalítico de los complejos de O_2 en las oxidaciones.

Cuestionario

A

1. Escribir la configuración electrónica del átomo de oxígeno. ¿Cómo puede completar este átomo su octete?
2. Dar dos ejemplos de los iones oxonio. ¿Cuál es su estructura?
3. Describir el enlace C-O en la acetona.
4. Describir la interacción de los óxidos ácidos, básicos y neutros con el agua. Dar dos ejemplos de cada caso.
5. ¿Qué es un óxido no estequiométrico? Dar un ejemplo.
6. Explicar por qué la molécula de oxígeno es paramagnética.
7. ¿Por qué es importante el ozono? ¿Cómo se prepara en el laboratorio?
8. ¿Cómo se obtiene el peróxido de hidrógeno? ¿Cuáles son sus propiedades principales?
9. Escribir las ecuaciones ajustadas de las reacciones:
   a) H_2O_2 y $KMnO_4$ en disolución ácida,
   b) $Fe(OH)_2$ y O_2 en disolución básica,
   c) peróxido de sodio y CO_2,
   d) oxidación electrolítica de una disolución de H_2SO_4
   e) superóxido de potasio y agua,
   f) $K_2S_2O_8$ y Mn^{2+} en disolución de HNO_3.
10. ¿Qué es la autooxidación? ¿Cómo se purificaría el dietiléter antes de destilarlo?

11. ¿Cuál es la diferencia entre la oxigenación y la oxidación?
12. En los complejos de dioxígeno, ¿cuál es la relación entre la distancia O-O y la reversibilidad de la reacción de la formación del complejo?

B

1. ¿Cuál es la vía probable de reducción del oxígeno en los disolventes?
2. ¿Qué se entiende por los términos oxígeno en estados singulete y triplete? ¿Cómo se genera el oxígeno en estado singulete?
3. Escribir las estructuras electrónicas de todos los iones O_2^{n+}, recordando que son paramagnéticos.
4. ¿Por qué el aqua ion $Fe(H_2O)_6^{3+}$ es más ácido que el $Fe(H_2O)_6^{2+}$?
5. Se supone que se tiene agua enriquecida en ^{17}O y se quieren formar los compuestos de oxígeno que se relacionan a continuación, de modo que se incorpore el átomo marcado: CH_3COOH; NO_3^-; CO_3^- y SO_2. ¿Cómo se procedería?
6. ¿Cómo se separarían las trazas de oxígeno del nitrógeno o argón *a*) si se quiere gas seco, *b*) o si fuera suficiente el gas humedecido o en estado de secado adicional?

Capítulo 18
Guía de estudio

Lecturas complementarias

Advances in Chemistry Series, No. 21, *Ozone Chemistry and Technology,* American Chemical Society, 1959.
Ardon, M., *Oxygen, Elementary Forms and Hydrogen Peroxide,* Benjamin, 1965.
Patai, S., ed., The Chemistry of the Hydroxyl Group, Wiley-Interscience, 1971.
Severn, D., Organic Peroxides, 3 Vols., Wiley, 1972.

19

elementos del grupo VIB: azufre, selenio, telurio y polonio

19-1
Introducción

En el capítulo 8, página 215 se estudió la posición de estos elementos en la tabla periódica y en la tabla 8-6, página 229 se relacionaron algunas de sus propiedades. Entre la química de estos elementos y la del oxígeno existe muy poco parecido por las razones fundamentales siguientes:

1. El S, Se, Te y Po poseen electronegatividades más bajas que el oxígeno, lo que significa que sus compuestos tienen un carácter iónico menor. Las estabilidades relativas de los enlaces con los elementos restantes también son diferentes y, en particular, disminuye muy fuertemente la importancia del enlace de hidrógeno. Unicamente existen enlaces S- -H-S muy débiles, por lo que, por ejemplo, el H_2S es un compuesto totalmente diferente del H_2O (página 240).

2. Particularmente en el caso del azufre y como ocurre en otros elementos del segundo periodo, existe enlace múltiple $d\pi$-$p\pi$, pero no hay enlace $p\pi$-$p\pi$. Las cortas distancias S- -O en el ion sulfato, donde se emplean orbitales s y p en la formación de enlace σ, es un resultado del carácter múltiple del enlace $d\pi$-$p\pi$ causado por el flujo de electrones desde los orbitales $p\pi$ llenos del oxígeno a los $d\pi$ vacíos del S.

3. La valencia no se limita al valor 2, pudiéndose utilizar orbitales d en la formación de más de cuatro enlaces con los elementos restantes. Los ejemplos representativos son SF_6 y $Te(OH)_6$.

4. El azufre posee una fuerte tendencia a la concatenación y forma compuestos que no tienen análogos en el O, Se o Te. Algunos ejemplos son los iones polisulfuro, S_n^{2-}, aniones politionato, $O_3SS_nO_3^{2-}$ y los compuestos XS_nX, en los que X = H, Cl, Cn o NR_2. Las variaciones en

las propiedades de los compuestos cuando se pasa del S hasta el Po pueden asociarse al aumento de tamaño de los átomos y a la disminución de la electronegatividad. Algunos ejemplos son los siguientes:

a) La disminución en la estabilidad térmica de los compuestos H_2X.

b) Aumento de la tendencia a la formación de iones complejos como $SeBr_6^{2-}$.

c) Aparición incluso de algunas propiedades de tipo metálico en el Te y Po. Así, los óxidos MO_2 son iónicos y reaccionan con el HCl para formar cloruros.

19-2
Estado natural y reacciones de los elementos

El *azufre* se encuentra en la naturaleza en forma elemental, como H_2S y SO_2, en minerales de sulfuros metálicos, y como sulfatos tales como yeso y anhidrita ($CaSO_4$), sulfato magnésico, etc. El azufre se obtiene en gran escala a partir de hidrocarburos gaseosos naturales como los de Alberta, Canadá, que contienen hasta un 30% de H_2S; éste se separa por interacción con SO_2 obtenido quemando azufre al aire,

$$S + O_2 = SO_2$$

$$2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$$

El *selenio* y *telurio* son menos abundantes pero se presentan con frecuencia como minerales de tipo seleniuro y telururo en las menas sulfuradas, particularmente en las de Ag y Au. Se recuperan de las cenizas de chimenea en las cámaras de combustión de las menas sulfuradas.

El *polonio* se presenta en los minerales de U y Th como producto de las series de desintegración radioactiva. El isótopo más accesible, $^{210}Po(\alpha,$ 138.4d) puede obtenerse en cantidades del orden del gramo por irradiación del Bi en reactores nucleares:

$$^{209}Bi(n, \gamma)^{210}Bi \xrightarrow{\beta^-} {}^{210}Po$$

El Po puede separarse mediante calentamiento por sublimación. Es intensamente radioactivo, requiriéndose técnicas especiales para su manejo. Su química recuerda la del Te, pero es un poco más "metálica".

Anteriormente se describieron las propiedades físicas y estructuras de los elementos (páginas 119). Por fusión, el S_8 se transforma en un líquido móvil, transparente y amarillo que por encima de los 160° C se va oscureciendo y aumentando de viscosidad. La viscosidad máxima tiene lugar a unos 200° C, pero mediante calentamiento posterior la movilidad aumenta hasta que se alcanza el punto de ebullición a 444.6° C, temperatura en la que el líquido posee un color rojo oscuro. El "punto de fusión" del S_8 es realmente un punto de descomposición. Exactamente después de la fusión, se forman anillos con un promedio de 13.8 átomos

de azufre y a temperaturas más altas incluso anillos más grandes. Luego, en la región de viscosidad elevada existen macromoléculas gigantes que son probablemente cadenas con terminaciones de tipo radical. A temperaturas más elevadas se presentan moléculas S_3 y S_4 muy coloreadas en extensión del 1 al 3% en el punto de ebullición. No se explica completamente por ningún medio la naturaleza de los cambios físicos y de las especies involucradas en estas transformaciones.

El *vapor de azufre* contiene moléculas S_8 y, a temperaturas más altas, moléculas S_2. Las últimas, como las O_2, son paramagnéticas con dos electrones desapareados, lo que explica el color azul del vapor caliente.

Los azufres cíclicos, S_n, n = 6-12, solubles en CS_2, benceno y ciclohexano, son sensibles a la luz y térmicamente inestables a 25° C.

El S, Se y Te arden por calentamiento en el aire formando los dióxidos; también reaccionan por calentamiento con los halógenos, la mayoría de los metales y los no metales. Se atacan en caliente por ácidos oxidantes como H_2SO_4 ó HNO_3.

El S, Se y Te se disuelven en los *oleum* (página 198) formando disoluciones muy coloreadas que contienen cationes en los que el elemento se encuentra en estado de oxidación fraccional. Se han obtenido sales de estos cationes con estequiometrías $M_4{}^{2+}$, $M_8{}^{2+}$ y $M_{16}{}^{2+}$ por oxidación selectiva de los elementos con SbF_5 o AsF_5 en HF líquido. Por ejemplo,

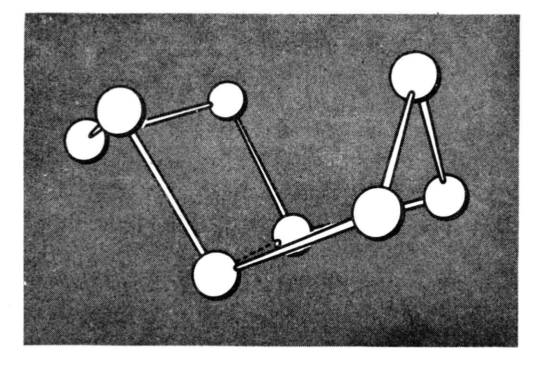
$$S_8 + 3SbF_5 = S_8{}^{2+} + 2SbF_6{}^- + SbF_3$$

o por reacciones en $AlCl_3$ fundido, por ejemplo,

$$7Te + TeCl_4 + 4AlCl_3 = 2Te_4{}^{2+} + 4AlCl_4{}^-$$

Los iones $S_4{}^{2+}$, $Se_4{}^{2+}$ y $Te_4{}^{2+}$ son cuadrados (19-I), existiendo probablemente un sistema cuasiaromático de seis electrones π. El ion verde $Se_8{}^{2+}$ posee una estructura de tipo anillo (19-II). Los iones $S_{16}{}^{2+}$ y $Se_{16}{}^{2+}$ poseen dos anillos M_8 unidos.

19-I



19-II

La reacción del azufre con los dobles enlaces de las gomas sintéticas y naturales, proceso que se denomina vulcanización, es de gran importancia técnica, puesto que conduce a la formación de puentes S entre cadenas de carbono y, por tanto, al fortalecimiento de la goma.

Todas las reacciones del S_8 deben implicar la apertura inicial del anillo para formar cadenas de átomos de azufre o compuestos catenados. Muchas reacciones implican reactantes nucleofílicos, por ejemplo,

$$S_8 + 8CN^- \longrightarrow 8SCN^-$$

$$S_8 + 8Na_2SO_3 \longrightarrow 8Na_2S_2O_3$$

$$S_8 + 8Ph_3P \longrightarrow 8Ph_3PS$$

Tales reacciones se verifican mediante una serie de etapas como:

$$S_8 + CN^- \longrightarrow SSSSSSSSCN^-$$

$$S_6{-}S{-}SCN^- + CN^- \longrightarrow S_6SCN^- + SCN^-, \text{etc.}$$

Los enlaces azufre-azufre se presentan en una gran variedad de compuestos y los puentes –S-S– son especialmente importantes en ciertos enzimas y otras proteínas.

COMPUESTOS DE LOS ELEMENTOS DEL GRUPO VI

19-3
Hidruros, MH_2

Estos compuestos se obtienen por acción de los ácidos sobre sulfuros, seleniuros y telururos metálicos. Son gases muy venenosos con olores nauseabundos. La toxicidad del H_2S supera con mucho a la del HCN. La estabilidad térmica y las fuerzas de enlace disminuyen hacia abajo en la serie, mientras que la acidez en el agua aumenta.

El *sulfuro de hidrógeno* se disuelve en el agua formando una disolución aproximadamente 0,1 *M* a 1 atm. Sus constantes de disociación son

$$H_2S + H_2O = H_2O^+ + HS^- \qquad K = 1 \times 10^{-7}$$

$$HS^- + H_2O = H_3O^+ + S^{2-} \qquad K = \sim 10^{-14}$$

Debido a esta pequeña segunda constante de disociación, sólo se presentan esencialmente iones SH^- en disoluciones de sulfuros iónicos y los iones S^{2-} existen únicamente en disoluciones muy alcalinas ($NaOH > 8\ M$) como

$$S^{2-} + H_2O = SH^- + OH^- \qquad K = \sim 1$$

Los compuestos H_2S_2 a H_2S_6 se conocen generalmente como sulfanos; contienen cadenas –S-S– hasta –SSSSSS–. Pueden obtenerse por reacciones tales como

$$2H_2S(l) + S_nCl_2 = 2HCl(g) + H_2S_{n+2}(l)$$

19-4
Haluros y oxohaluros de azufre

Fluoruros de azufre. La fluoración directa de S_8 da como resultado SF_6 principalmente y trazas de S_2F_{10} y SF_4.

El *tetrafluoruro,* SF_4 (pe – 30° C) se produce en forma gaseosa cuando el SCl_2 se trata a reflujo con NaF en acetonitrilo a una temperatura de 78 a 80° C.

$$3SCl_2 + 4NaF = SF_4 + S_2Cl_2 + 4NaCl$$

El SF_4 es muy reactivo y se hidroliza instantáneamente en el agua a SO_2 y HF. Se trata de un agente selectivo de fluoración que convierte suavemente a los grupos C = O y P = O en CF_2 y PF_2 y a los grupos COOH y P(O)OH en CF_3 y PF_3.

El *hexafluoruro de azufre* es muy resistente al ataque químico. Debido a su inercia, alta constante dieléctrica y peso molecular se emplea como aislante gaseoso en generadores de alto voltaje y en diversos equipos eléctricos. Su baja reactividad supuestamente se debe a una combinación de factores que incluye la alta fuerza del enlace S-F y el hecho de que el azufre está coordinativamente saturado y a la vez impedido estéricamente para reaccionar. Esto se debe a factores cinéticos y no a la estabilidad termodinámica, puesto que la reacción del SF_6 con H_2O para formar SO_3 y HF es decididamente favorable (ΔF = –460 kJ mol^{-1}).

Cloruros de azufre. Los cloración de azufre fundido da como resultado S_2Cl_2, un líquido de color anaranjado de olor repugnante. Utilizando un exceso de Cl_2 y empleando como catalizador trazas de $FeCl_3$ o I_2 a la temperatura ambiente, se obtiene una mezcla en equilibrio que contiene aproximadamente 85% de SCl_2. El dicloruro se disocia en pocas horas:

$$2SCl_2 \rightleftharpoons S_2Cl_2 + Cl_2$$

pero puede obtenerse puro como líquido rojo oscuro por destilación fraccionada en presencia de algo de PCl_5, que estabiliza SCl_2.

Los cloruros de azufre son disolventes del azufre obteniéndose diclorosulfanos hasta aproximadamente $S_{100}Cl_2$, que se utilizan en la vulcanización del caucho. Se utilizan también como agentes clorinantes suaves.

El *cloruro de tionilo,* $SOCl_2$, se obtiene mediante la reacción

$$SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3$$

Se trata de un líquido fumante incoloro (pe 80° C) que se hidroliza fácilmente en el agua

$$SOCl_2 + H_2O = SO_2 + 2HCl$$

Debido a que en esta reacción pueden separarse fácilmente los productos volátiles, el $SOCl_2$ puede utilizarse con frecuencia para preparar cloruros anhidros. Algunos ejemplos son los siguientes:

$$Fe(OH)_3 + 3SOCl_2 \longrightarrow 3SO_2 + 3HCl + FeCl_3$$

$$FeCl_3 \cdot 6H_2O + 6SOCl_2 \longrightarrow 6SO_2 + 12HCl + FeCl_3$$

El cloruro de tionilo posee una estructura piramidal, empleando el azufre una serie de orbitales híbridos aproximadamente sp^3, uno de los cuales lleva el par solitario. Por tanto el $SOCl_2$ puede actuar como base Lewis débil.

El *cloruro de sulfurilo,* SO_2Cl_2, se obtiene mediante la reacción

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

en presencia de un catalizador como el $FeCl_3$. Es un líquido incoloro fumante en el aire húmedo que se emplea como clorinante de compuestos orgánicos. Se hidroliza fácilmente en el agua.

19-5
Oxidos y oxoácidos

Los *dióxidos* se obtienen quemando los elementos al aire. El dióxido de azufre se produce cuando se calientan al aire muchos sulfuros. Los dióxidos de selenio y telurio se obtienen también tratando los metales con ácido nítrico caliente para formar H_2SeO_3 y $2TeO_2 \cdot HNO_3$, respectivamente, y calentando éstos más tarde para eliminar el agua o el ácido nítrico.

El *dióxido de azufre* es un gas de olor penetrante. La molécula es angular. El SO_2 líquido disuelve muchas sustancias orgánicas e inorgánicas y se emplea como disolvente para estudios de rmn y en reacciones preparativas. El líquido no sufre autoionización y su conductividad es fundamentalmente un reflejo de su pureza.

El dióxido de azufre tiene pares solitarios y puede actuar como base Lewis. No obstante, también actúa como ácido Lewis formando complejos, por ejemplo, con aminas como en el caso del Me_3NSO_2 y con complejos de metales de transición ricos en electrones. En el compuesto cristalino $SbF_5 \cdot SO_2$, cuyo interés radica en el empleo de SO_2 como disolvente de

sistemas superácidos (página 201), el SO_2 se enlaza como en (19-III). El enlace en (19-IV) se diferencia en que el átomo S está unido al metal. El enlace metal-azufre parece ser general en especies de metales de transición. El dióxido de azufre también sufre reacciones de "inserción" (capítulo 30) con enlaces metal-carbono, por ejemplo,

$$RCH_2HgOAc + SO_2 \longrightarrow RCH_2SO_2HgOAc$$
$$(CH_3)_4Sn + SO_2 \longrightarrow (CH_3)_3SnSO_2CH_3$$

19-III

19-IV

El SO_2 es bastante soluble en agua; las disoluciones formadas, que poseen propiedades ácidas se han conocido desde hace mucho tiempo como soluciones de *ácido sulfuroso,* H_2SO_3. Sin embargo, el H_2SO_3 no existe o se presenta sólo en cantidades infinitesimales en esas soluciones. El compuesto conocido como hidrato, $H_2SO_3 \cdot \sim 6H_2O$, es el gas hidratado $SO_2 \cdot \sim 7H_2O$ (sección 9-5). El equilibrio en soluciones acuosas de SO_2 se representa mejor como

$$SO_2 + xH_2O = SO_2 \cdot xH_2O \quad (SO_2 \text{ hidratado})$$
$$[SO_2 \cdot xH_2O = H_2SO_3 \qquad K \ll 1]$$
$$SO_2 \cdot xH_2O = HSO_3^-(aq) + H_3O^+ + (x-2)H_2O$$

y la primera constante de disociación ácida del "ácido sulfuroso" se define convenientemente del modo siguiente:

$$K_1 = \frac{[HSO_3^-][H^+]}{[\text{total disuelto } SO_2] - [HSO_3^-] - [SO_3^{2-}]} = 1{,}3 \times 10^{-2}$$

Aunque el ácido sulfuroso no existe, se conocen perfectamente dos series de sales, los *bisulfitos,* que contienen HSO_3^- y los *sulfitos,* que contienen SO_3^{2-}. En estado cristalino, el ion SO_3^{2-} es piramidal. Sólo se encuentran normalmente los bisulfitos y los sulfitos alcalinos solubles en agua.

Calentando los bisulfitos sólidos o pasando SO_2 por sus disoluciones acuosas, se producen los *pirosulfitos:*

$$2MHSO_3 \xrightleftharpoons{\text{Calor}} M_2S_2O_5 + H_2O$$

$$HSO_3^-(aq) + SO_2 = HS_2O_5^-(aq)$$

Mientras que los piroácidos, como por ejemplo, el pirosulfúrico, $H_2S_2O_7$ (página 198) tienen usualmente puentes de oxígeno, el ion pirosulfito posee estructura asimétrica $O_2S\text{-}SO_3$. En la *figura 19-1* aparecen algunas reacciones importantes de los sulfitos.

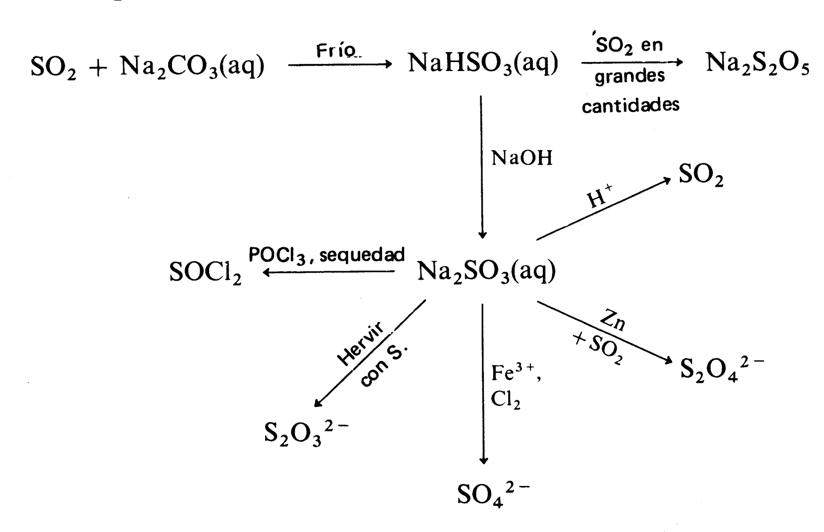


Figura 19-1 *Algunas reacciones de los sulfitos.*

Las soluciones de SO_2 y de los sulfitos poseen propiedades reductoras y con frecuencia se usan como agentes reductores:

$$SO_4^{2-} + 4H^+ + (x-2)H_2O + 2e = SO_2 \cdot xH_2O \qquad E^\circ = 0{,}17\ V$$

$$SO_4^{2-} + H_2O + 2e = SO_3^{2-} + 2OH^- \qquad E^\circ = -0{,}93\ V$$

El *trióxido de azufre* se obtiene por reacción del SO_2 con O_2, reacción que es termodinámicamente muy favorable pero muy lenta en ausencia de un catalizador tal como esponja de platino, V_2O_5 o NO. El SO_3 reacciona vigorosamente con el agua para formar ácido sulfúrico. El SO_3 se absorbe industrialmente en H_2SO_4 concentrado para formar "oleum" (página 198) que se diluye después. El SO_3 se emplea como tal para preparar aceites sulfonados y detergentes arenosulfonato alquílicos. Es también un agente oxidante poderoso pero por lo general no selectivo.

La molécula SO_3 en fase gaseosa posee una estructura plana triangular que implica enlaces S-O $p\pi$-$p\pi$ y $p\pi$-$d\pi$. Forma polímeros en estado sólido.

Acido sulfúrico. Se analizó en la página 198.

Acidos selénico y telúrico. El ácido selénico es similar al H_2SO_4,

incluyendo el isomorfismo de los hidratos y sales. Se diferencia en que es menos estable, desprendiendo oxígeno a unos 200° C y comportándose como un agente oxidante fuerte pero normalmente lento desde el punto de vista cinético,

$$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = H_2SeO_3 + H_2O \qquad E^\circ = 1.15 \text{ V}$$

El ácido telúrico, que se obtiene por oxidación del Te o TeO_2 con H_2O_2 u otros oxidantes poderosos posee una estructura muy diferente, que es $Te(OH)_6$ en estado cristalino. Es un ácido dibásico muy débil, $K_1 \approx 10^{-7}$ y también un oxidante. La mayoría de los teluratos contienen octaedros TeO_6 como en los compuestos $K[TeO(OH)_5]$ o Hg_3TeO_6.

Tiosulfatos. Los tiosulfatos se obtienen fácilmente hirviendo disoluciones de sulfitos con azufre. El ácido libre es inestable a las temperaturas normales. Los tiosulfatos alcalinos se fabrican para usarlos en la fotografía para disolver el bromuro de plata que no ha reaccionado en la emulsión, mediante la formación de los complejos $[Ag(S_2O_3)]$ y $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$; el ion tiosulfato forma también complejos con otros iones metálicos.

El ion tiosulfato posee la estructura $S\text{-}SO_3^{2-}$.

Ditionatos. La reducción de sulfitos mediante polvo de zinc en soluciones acuosas que contienen un exceso de SO_2, da como resultado ZnS_2O_4. Las sales de Zn^{2+} y Na^+ se emplean comúnmente como agentes reductores poderosos y rápidos en solución alcalina:

$$2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2e = 4OH^- + S_2O_4^{2-} \qquad E^\circ = -1{,}12\text{V}$$

En presencia de 2-antraquinonasulfonato como catalizador, el $Na_2S_2O_4$ separa eficazmente oxígeno desde los gases inertes. El ion posee la estructura $O_2S\text{-}SO_2^{2-}$ con un enlace S-S largo y débil.

Politionatos. Estos aniones poseen la fórmula general $[O_3SS_nSO_3]^{2-}$. Los ácidos correspondientes no son estables y se descomponen rápidamente en S, SO_2 y a veces SO_4^{2-}. Los bien conocidos aniones politionato son los de n = 1-4. Su denominación responde al número total de átomos de azufre y por lo tanto se llaman tritionato, $S_3O_6^{2-}$; tetrationato, $S_4O_6^{2-}$ y así sucesivamente. Existe evidencia de la existencia de aniones que poseen cadenas de hasta 20 átomos de azufre.

Los tetrationatos se obtienen por tratamiento de tiosulfatos con iodo en la reacción que se emplea en la determinación volumétrica de iodo:

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Peroxodisulfatos. Las sales NH_4^+ o Na^+ se obtienen por electrólisis de los sulfatos correspondientes a temperaturas bajas y altas densidades de

corriente. El ion $S_2O_8^{2-}$ posee la estructura O_3S-O-O-SO_3 con ángulos aproximadamente tetraédricos alrededor de cada átomo S.

El ion es uno de los agentes oxidantes más poderosos y útiles:

$$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-} \qquad E^\circ = 2{,}01 \text{ V}$$

Sin embargo, las reacciones poseen mecanismos complicados. Las oxidaciones por $S_2O_8^{2-}$ son lentas y se catalizan normalmente por adición de Ag^+ que se convierte en Ag^{2+}, el oxidante real.

Cuestionario

A

1. ¿Cuáles son las dos formas principales en las que el azufre se presenta en la naturaleza?
2. ¿De qué especies consta el azufre sólido común? Resumir brevemente lo que se observa cuando el azufre se calienta desde temperaturas inferiores al punto de fusión hasta superiores al de ebullición y explicar las razones de estos cambios.
3. ¿Qué tipos de especies se forman disolviendo S, Se y Te en *oleum* u otros superácidos?
4. Estudiar la química en solución acuosa del H_2S, HS^- y S^{2-}.
5. ¿Cuáles son los principales fluoruros del azufre?
6. Escribir las ecuaciones de las preparaciones y de las reacciones con el agua de los cloruros de tionilo y sulfurilo.
7. Escribir las ecuaciones de las dos reacciones más importantes, o tipos de reacción, del SO_3.
8. ¿Para qué se utiliza el SO_2?
9. Mencionar las similaridades y diferencias principales entre los ácidos sulfúrico, selénico y telúrico.
10. Dar las fórmulas generales de tres series de compuestos que contengan cadenas de más de dos átomos de S.

B

1. ¿Cómo puede separarse el SO_2 de las corrientes de gas natural? Sugerir otros modos de separar SO_2, por ejemplo, desde gran cantidad de gases.
2. ¿Por qué el oxígeno es O_2 y el azufre S_8?
3. ¿Cómo y por qué varían los puntos de ebullición y las fuerzas ácidas de los compuestos H_2X desde el O al Te?
4. Aunque el SF_6 no es reactivo, el TeF_6 se hidroliza en el agua. Explicar este hecho.
5. ¿Por qué los compuestos con enlaces S-S son más numerosos y estables que los de enlaces O-O, Se-Se o Te-Te?
6. En el caso de los compuestos SF_4 y SF_6 describir su *a*) preparación a partir de S_8, *b*) estructura y *c*) reacciones químicas y aplicaciones.
7. ¿Por qué el $SOCl_2$ puede actuar al mismo tiempo como ácido y base Lewis? ¿Cuál sería la estructura del $SeOCl_2py_2$?
8. A diferencia del SO_2, el SeO_2 es un sólido que tiene estructura de cadena. Dibujar un diagrama razonable de esa estructura.

9. Describir las interrelaciones del SO_3, ácido sulfúrico y "oleum". ¿Cuál es la estructura del SO3? ¿Por qué el H_2SO_4 es un líquido siruposo?
10. ¿Existe el ácido sulfuroso? Si no existe, ¿por qué razón?
11. Nombrar y dibujar las estructuras de los aniones siguientes: $S_2O_3{}^{2-}$, $S_2O_4{}^{2-}$, $S_2O_6{}^{2-}$ y $S_2O_8{}^{2-}$.
12. ¿Cuál es la estructura probable de las sales rojas que contienen el ion $Pt^{IV}S_{15}{}^{2-}$ que se obtiene hirviendo H_2PtCl_6 con NH_4S_x?
13. El orden del enlace S-O *disminuye* en la serie $OSF_2 > OSCl_2 > OSBr_2$. Explicarlo.
14. ¿Cuál sería la estequiometría que cabría esperar para un polonato de potasio?

Capítulo 19
Guía de estudio

Lecturas complementarias

Bagnall, K. W., *The Chemistry of Se, Te and Po,* Elsevier, 1966.
Cooper, W. C., *Tellurium,* Van Nostrand-Reinhold, 1972.
Heal, H. G., "Sulfur-Nitrogen Compounds", *Adv., Inorg. Chem. Radiochem., 15,* 375 (1972).
Janickis, J., "Polythionates and Selenopolythionates", *Acts. Chem. Research, 2,* 316 (1969).
Nickless, G., ed., *Inorganic Sulfur Chemistry,* Elsevier, 1968.
Rahman, R., Safe, S., y Taylor, A., "The Stereochemistry of Polysulfides", *Quart. Rev., 24,* 208 (1970).
Schmidt, M., "Elemental Sulfur", *Angew. Chem. Internat. Ed.:* (Inglés), *12,* 445 (1973).

20

halógenos: flúor, cloro, bromo, iodo y astatio

20-1
Introducción

Con la excepción del He, Ne y Ar, todos los elementos de la tabla periódica forman haluros. Los haluros iónicos o los covalentes figuran entre los compuestos más importantes y comunes; con frecuencia son muy fáciles de preparar y se utilizan mucho como materiales de partida para la síntesis de otros compuestos. Cuando un elemento posee más de una valencia, los haluros con frecuencia son los compuestos más conocidos y asequibles en todos los estados de oxidación. Existe también una química amplia y variada de compuestos orgánicos halogenados; los compuestos fluorados, especialmente aquellos en los que el F sustituye completamente al H, poseen propiedades excepcionales.

En la página 44 se indica la posición de los elementos en la tabla periódica y en la tabla 8-7, página 230, se relacionan algunas propiedades de dichos elementos. En el caso del elemento *astatio,* denominado así debido al vocablo griego que significa "inestable", el isótopo de vida más larga tiene una vida media de sólo 8.3 horas. Hasta donde ha podido averiguarse por estudios con trazadores, el At se comporta como el I pero es quizá un poco menos electronegativo. Se obtiene por la reacción $^{209}Bi(\alpha, 2n)^{211}At$.

20-2
Estado natural, aislamiento y propiedades

El *flúor* se presenta mucho en la naturaleza, por ejemplo, como *fluorita,* CaF_2, *criolita,* Na_3AlF_6 y *fluorapatito,* $3Ca_3(PO_4)_2Ca(F, Cl)_2$. Es más abundante que el cloro y fue aislado en primer lugar por Moissan en 1886. El gas, de color verdoso, se obtiene por electrólisis de los fluoruros fundidos. El electrólito más comúnmente empleado es el $KF\cdot 2\text{-}3\ HF$ (pf

70-100° C). Cuando se efectúa la electrólisis, el punto de fusión aumenta, pero el electrólito se regenera fácilmente por resaturación con HF procedente de un tanque almacén. Las celdas para el flúor se construyen de acero, Cu o aleación Cu-Ni que quedan protegidas por una capa no reactiva de fluoruro. Los cátodos son de acero o Cu y los ánodos de carbón grafitizado. Aunque el F_2 se maneja con frecuencia en aparatos metálicos, puede manipularse en recipientes de vidrio con tal de que las trazas de Hf, que atacan rápidamente al vidrio, se separen pasando el gas a través del NaF o KF anhidros con los que el HF forma los bifluoruros, MHF_2.

El flúor es el elemento más reactivo químicamente y se combina directamente a temperaturas normales o altas con todos los elementos con excepción del O_2, He, Ne y Kr, a menudo con extrema violencia. También ataca a muchos compuestos, destruyéndolos y transformándolos en fluoruros; la materia orgánica se inflama y arde con frecuencia en atmósfera de flúor.

La gran reactividad del F_2 es atribuible en parte a la baja energía de disociación del enlace F-F (tabla 1-1) y al hecho de que las reacciones del flúor (atómico son fuertemente exotérmicas. La pequeña energía del enlace F-F se debe probablemente a la repulsión entre electrones no enlazantes. Un efecto similar puede explicar las pequeñas energías de enlace en los casos del H_2O_2 y N_2H_4.

El *cloro* se presenta como NaCl, KCl, $MgCl_2$, etc., en el agua del mar, lagos salinos y en depósitos procedentes de la evaporación prehistórica de lagos salinos. El cloro se obtiene por electrólisis de una solución acuosa de cloruro sódico (salmuera) empleando un ánodo de mercurio en el que se disuelve el sodio:

$$Na^+ + e = Na$$

$$Cl^- = \tfrac{1}{2}Cl_2 + e$$

El sodio se elimina luego por separado lavando la amalgama con agua para que se forme NaOH muy puro. El riesgo de este procedimiento radica en que las pérdidas de Hg constituyen un importante peligro de contaminación ambiental por lo que se han clausurado algunas fábricas. El uso de otros electrodos conduce a un NaOH menos puro.

El cloro es un gas de color verdoso, moderadamente soluble en agua con la que reacciona (véase la página 379).

El *bromo* se presenta en forma de bromuros acompañando a los cloruros en cantidades mucho más pequeñas. El bromo se obtiene desde la salmuera mediante la reacción

$$2Br^- + Cl_2 \xrightarrow{pH \sim 3.5} 2Cl^- + Br_2$$

El bromo se arrastra en corriente de aire; es un líquido de color rojo

oscuro, denso y movible, a la temperatura común. Es moderadamente soluble en agua y miscible con disolventes no polares tales como CS_2 y CCl_4.

El *iodo* se encuentra como ioduro en las aguas marinas y como iodato en el nitrato producido en Chile (guano). Varias formas de vida marina concentran el iodo. La producción de este elemento supone la oxidación de I^- o la reducción de iodatos a I^- seguida por la oxidación. Como oxidante se emplea comúnmente una solución ácida de MnO_2.

El iodo es un sólido negro con un ligero lustre metálico. A la presión atmosférica sublima sin fundir. Es fácilmente soluble en disolventes no polares tales como CS_2 y CCl_4 formando disoluciones de color púrpura análogo al del vapor. En los disolventes polares como hidrocarburos no saturados o SO_2 líquido forma disoluciones de color pardo o pardo-rosado. Estos colores indican la formación de complejos débiles I_2...S conocidos como *complejos de transferencia de carga.* La energía de enlace es el resultado de la transferencia parcial de carga en el sentido I_2-S^+. A veces pueden aislarse los complejos de I_2 y los de Br_2, Cl_2 y ICl como sólidos cristalinos a temperaturas bajas.

El iodo forma un complejo azul con el almidón, en el que los átomos de iodo se alinean en los canales del polisacárido amilosa.

COMPUESTOS DE LOS HALOGENOS

20-3
Haluros

Existen casi tantos modos de clasificar los haluros como tipos de haluros hay. Los haluros binarios pueden formar moléculas simples u ordenamientos indefinidos de tipo complejo. En el capítulo 4 se dan algunos tipos comunes de redes en el caso de compuestos iónicos y en el capítulo 5, página 136 se analizan los aspectos generales de la química de los haluros. Otros tipos de compuestos haluro incluyen los oxohaluros como $VOCl_3$, hidroxohaluros, haluros orgánicos, etc. Los radios iónicos y covalentes se dan en la tabla 8-2, página 225.

Preparación de los haluros anhidros

1. *Interacción directa de los elementos con los halógenos.* Los halógenos interaccionan normalmente con la mayoría de los elementos. En el caso de los metales pueden emplearse también HF, HCl y HBr.

Mediante fluoración directa se obtienen comúnmente fluoruros en estados de oxidación elevados. La mayoría de los metales y no metales reaccionan muy vigorosamente con el F_2; con los no metales como el P_4 la reacción puede ser explosiva. Para que se formen rápidamente *cloruros, bromuros* y *ioduros* mediante reacciones por vía seca por lo general se requieren altas temperaturas. En el caso de los metales, la combinación

con Cl_2 y Br_2 puede ser más rápida empleando como medio de reacción tetrahidrofurano o algún otro éter; el haluro se obtiene más tarde como solvato.

2. *Deshidratación de los haluros hidratados.* Los haluros hidratados se obtienen por disolución de metales, óxidos o carbonatos en disoluciones acuosas de ácidos halogenados, seguida de evaporación o cristalización. Estos compuestos pueden deshidratarse en ocasiones por calentamiento al vacío, pero este procedimiento con frecuencia conduce a la obtención de productos impuros u oxohaluros. La deshidratación de los cloruros puede llevarse a cabo con cloruro de tionilo y, en general, los haluros pueden tratarse con 2,2-dimetoxipropano:

$$CrCl_3 \cdot 6H_2O + 6SOCl_2 \xrightarrow{\text{Reflujo}} CrCl_3 + 12HCl + 6SO_2$$

$$MX_n \cdot mH_2O \text{ en } CH_3C(OCH_3)_2CH_3 \longrightarrow MX_n + m(CH_3)_2CO + 2mCH_3OH$$

La acetona y el metanol pueden formar un haluro solvatado pero éstos se separan fácilmente por calentamiento suave o mediante bombeo.

3. *Tratamiento de óxidos con otros compuestos halogenados.* A altas temperaturas, compuestos como ClF_3, BrF_3, CCl_4, CCl_3 $CClCCl_2$, NH_4Cl, $SOCl_2$ y SO_2Cl_2 se emplean en reacciones como las siguientes

$$NiO + ClF_3 \longrightarrow NiF_2$$

$$UO_3 + CCl_2{=}CCl{-}CCl{=}CCl_2 \xrightarrow{\text{Reflujo}} UCl_4$$

$$Pr_2O_3 + 6NH_4Cl(s) \xrightarrow{300^\circ\ C} 3PrCl_3 + 3H_2O + 6NH_3$$

$$Sc_2O_3 + CCl_4 \xrightarrow{600^\circ\ C} ScCl_3$$

4. *Intercambio de halógeno.* Muchos haluros reaccionan con halógenos en estado elemental, ácidos o haluros solubles o un exceso de otro haluro, de manera que un halógeno es sustituido por otro. Con frecuencia, los cloruros pueden convertirse en bromuros y especialmente en ioduros mediante KBr o KI en acetona, en la que el KCl es menos soluble.

El intercambio de halógeno es muy importante en la síntesis de fluoruros a partir de cloruros, empleando diversos fluoruros metálicos como CoF_3 o AsF_5. Este tipo de sustitución se emplea mucho en los compuestos orgánicos fluorados (véase la página 383).

Otros agentes de fluoración que poseen ventajas especiales bajo determinadas condiciones son AgF_2, SbF_3 (+ $SbCl_5$ como catalizador), HgF_2, KHF_2, ZnF_2, AsF_3, etc.

Algunos ejemplos son los siguientes:

$$PCl_3 + ZnF_2 \longrightarrow PF_3$$

$$PhCCl_3 + SbF_3 \longrightarrow PhCF_3 + SbCl_3$$

Haluros moleculares. La mayoría de los elementos electronegativos y de los metales en estados de oxidación elevados forman haluros moleculares. Estas sustancias son gases, líquidos o sólidos volátiles cuyas moléculas se mantienen unidas solamente por fuerzas de van der Waals. Probablemente existe una correlación aproximada entre el aumento de la covalencia metalahalógeno y el incremento de la tendencia a la formación de compuestos moleculares. Así, los haluros moleculares se denominan a veces haluros covalentes. Es preferible la denominación "molecular", puesto que establece un hecho.

La formación de puentes haluro entre dos o tres átomos diferentes es un hecho estructural importante. La situación más común es que entre dos átomos metálicos se encuentren implicados dos átomos de halógeno, pero se conocen ejemplos en los que existen uno o tres átomos puente. Esos puentes se utilizan para representar la existencia de un enlace covalente a un átomo metálico y la donación de un par electrónico a otro, como en 20-I, pero los datos estructurales muestran que los dos enlaces a cada átomo de halógeno puente son equivalentes, como se observa en 20-II. La teoría de orbitales moleculares proporciona una formulación sencilla y flexible en la que el grupo M-X-M se considera como de 3 centros y 4 electrones.

20-I

20-II

20-III

La característica de los puentes formados por Cl^- y Br^- es la de ser angulares mientras que los de fluoruro pueden ser angulares o lineales. Así, en el caso del BeF_2, existen cadenas indefinidas $-BeF_2BeF_2-$ con puentes angulares, en situación similar a la del $BeCl_2$. Por otra parte, los pentahaluros de metales de transición proporcionan un contraste notable: mientras que los pentacloruros se dimerizan con puentes angulares M-Cl-M (20-II), los pentafluoruros forman tetrameros cíclicos con puentes M-F-M lineales (20-III). El que los fluoruros adopten estructuras probables tetraméricas con puentes lineales, se debe en parte a que el tamaño más pequeño del flúor con respecto al cloro provocará una repulsión excesiva metal-metal en un puente angular.

Los *fluoruros moleculares* de metales y no metales por lo general son gases o líquidos volátiles. Su volatilidad se debe a la ausencia de un enlace intermolecular diferente al de fuerzas de van der Waals, ya que la polarizabilidad del flúor es muy baja y no existen orbitales externos apropiados para otros tipos de atracción. Cuando el átomo central dispone de orbitales vacantes apropiados y, en especial, si la polaridad de los enlaces sencillos M-F es tal que permanezca sobre M una carga considerable como en el SF_6, puede originarse el enlace múltiple utilizándose orbitales *p* llenos de flúor para traslaparse con orbitales vacíos del átomo central. Este enlace múltiple es un factor especial en determinación de la corta longitud y fuerza elevada de muchos enlaces de flúor. Debido a la electronegatividad elevada del flúor, los enlaces en estos compuestos tienden a ser muy polares. Por otra parte, la baja energía de disociación del F_2 y la energía relativamente alta de muchos enlaces de F (ej., C-F, 486; N-F, 272; P-F, 490 kJ mol^{-}) son la causa de que los fluoruros moleculares se formen con frecuencia de manera muy exotérmica.

La alta electronegatividad del flúor ejerce a menudo un efecto profundo sobre las propiedades de moléculas que contienen algunos átomos F. Hechos representativos son: *a*) el CF_3COOH es un ácido fuerte; *b*) los compuestos $(CF_3)_3N$ y NF_3 no presentan comportamiento básico; y *c*) el CF_3 y derivados en general se atacan mucho menos fácilmente por reactivos electrofílicos en sustituciones aniónicas que los compuestos CH_3. El grupo CF_3 puede considerarse como una clase de gran pseudohalógeno con una electronegatividad aproximadamente comparable a la del Cl.

Reactividad. Una propiedad bastante general de los haluros moleculares es su facilidad para hidrolizarse, por ejemplo,

$$BCl_3 + 3H_2O \longrightarrow B(OH)_3 + 3H^+ + 3Cl^-$$

$$PBr_3 + 3H_2O \longrightarrow HPO(OH)_2 + 3H^+ + 3Br^-$$

$$SiCl_4 + 4H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + 4H^+ + 4Cl^-$$

Cuando se alcanza la máxima covalencia, como en los casos del CCl_4 o SF_6, los haluros pueden resultar bastante inertes frente al agua. No obstante, ésta es una consecuencia de factores *cinéticos* y no de termodinámicos. Así, en el caso del CF_4, la constante de equilibrio para la reacción

$$CF_4(g) + 2H_2O(l) = CO_2(g) + 4HF(g)$$

es aproximadamente 10^{23}. La necesidad de un medio de ataque se ejemplifica por el hecho de que el SF_6 no se hidroliza mientras que el SeF_6 y TeF_6 lo hacen a 25° C. La expansión de la esfera de coordinación es posible sólo para el Se y Te.

20-4
Oxidos halogenados

Los fluoruros de oxígeno se han estudiado como oxidantes potenciales de combustibles de cohetes. El F_2O se obtiene en estado de gas amarillo pálido pasando F_2 gaseoso a través de una disolución de NaOH al 2%. El O_2F_2 es un sólido amarillo anaranjado que se obtiene por acción de descargas eléctricas sobre mezclas de F_2-O_2; es una sustancia que actúa como agente de fluoración y un oxidante muy potente.

Los *óxidos de cloro* son reactivos, inestables y tienden a explotar. El *dióxido*, ClO_2, es un oxidante poderoso que se emplea comercialmente diluido con aire, por ejemplo, para blanquear la pulpa de la madera. Se obtiene siempre que se necesita mediante la reacción

$$2NaClO_3 + SO_2 + H_2SO_4 = 2ClO_2 + 2NaHSO_4$$

o por reducción de $KClO_3$ con ácido oxálico húmedo a 90° C, reacción en la que también se produce CO_2 como diluyente.

El *pentóxido de iodo*, que es el anhídrido del ácido iódico, se obtiene calentando este compuesto:

$$2HIO_3 \underset{\substack{H_2O,\\ \text{rápida}}}{\overset{240°\,C}{\rightleftharpoons}} I_2O_5 + H_2O$$

El pentóxido de iodo es un agente oxidante; una de sus aplicaciones es la determinación de CO, en la que el iodo liberado se determina por iodometría

$$5CO + I_2O_5 = I_2 + 5CO_2$$

El I_2O_5 posee una estructura tridimensional con unidades O_2IOIO_2 enlazadas por fuertes interacciones intermoleculares I—O.

20-5
Oxoácidos

La química de los oxoácidos halogenados es complicada. Pueden obtenerse soluciones de los ácidos y de algunos de los aniones por interacción de los halógenos libres con agua o soluciones acuosas de bases. En esta sección, el término halógeno se refiere únicamente al Cl, Br y I; el flúor forma sólo FOH, como se estudiará más adelante.

Reacción de los halógenos con H_2O y OH^-. A partir de los datos que se dan en la tabla 20-1 pueden deducirse los potenciales y constantes de equilibrio necesarios para entender estos sistemas.

Tabla 20-1 *Potenciales normales (en voltios) para las reacciones de los halógenos*

Reacción	Cl	Br	I
(1) $H^+ + HOX + e = \frac{1}{2}X_2(g, l, s) + H_2O$	1.63	1.59	1.45
(2) $3H^+ + HXO_2 + 3e = \frac{1}{2}X_2(g, l, s) + 2H_2O$	1.64	—	—
(3) $6H^+ + XO_3^- + 5e = \frac{1}{2}X_2(g, l, s) + 3H_2O$	1.47	1.52	1.20
(4) $8H^+ + XO_4^- + 7e = \frac{1}{2}X_2(g, l, s) + 4H_2O$	1.42	1.59	1.34
(5) $\frac{1}{2}X_2(g, l, s) + e = X^-$	1.36	1.07	0.54[a]
(6) $XO^- + H_2O + 2e = X^- + 2OH^-$	0.89	0.76	0.49
(7) $XO_2^- + 2H_2O + 4e = X^- + 4OH^-$	0.78	—	—
(8) $XO_3^- + 3H_2O + 6e = X^- + 6OH^-$	0.63	0.61	0.26
(9) $XO_4^- + 4H_2O + 8e = X^- + 8OH^-$	0.56	0.69	0.39

[a] Indica que el ion I^- puede oxidarse con oxígenos en solución acuosa

Todos los halógenos son solubles en el agua en alguna forma. Sin embargo, en estas soluciones existen especies diferentes a las moléculas solvatadas de halógeno, ya que tiene lugar *inmediatamente* una reacción de *desproporcionación*:

$$X_2(g, 1, s) = X_2(aq) \qquad K_1$$

$$X_2(aq) = H^+ + X^- + HOX \qquad K_2$$

Los valores de K_1 son: Cl_2, 0,062; Br_2, 0,21; I_2, 0,0013. Los valores de K_2 calculados a partir de los potenciales de la tabla 20-1 son $4,2 \times 10^{-4}$ para el Cl_2, $7,2 \times 10^{-9}$ para el Br_2 y $2,0 \times 10^{-13}$ para el I_2. A partir de

$$\tfrac{1}{2}X_2 + e = X^-$$

y

$$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O \qquad E^\circ = 1,23\,V$$

puede también calcularse que los potenciales para las reacciones

$$2H^+ + 2X^- + \tfrac{1}{2}O_2 = X_2 + H_2O$$

son −1,62 V para el flúor, −0,13 V para el cloro, 0.16 V para el bromo y 0,69 V para el iodo.

Así, para soluciones saturadas de los halógenos en agua a 25° C se obtienen los resultados que se muestran en la tabla 20-2. En una solución acuosa saturada de Cl_2 existe una concentración apreciable de HOCl, mientras que en otra saturada de Br_2, existe una concentración más pequeña de HOBr y en una solución saturada de I_2 sólo hay una concentración mínima de HOI.

Tabla 20-2 *Concentraciones en el equilibrio de soluciones acuosas de los halógenos, 25° C, mol* l^{-1}

	Cl_2	Br_2	I_2
Solubilidad total	0.091	0.21	0.0013
Concentración de X_2(aq), mol l^{-1}	0.061	0.21	0.0013
$[H^+] = [X^-] = [HOX]$	0.030	1.15×10^{-3}	6.4×10^{-6}

Acidos hipohalosos. El FOH, gas incoloro muy inestable se obtiene pasando F_2 sobre hielo y recogiendo el gas en una trampa. Este compuesto reacciona rápidamente con el agua. Los restantes compuestos XOH también son inestables, y se conocen sólo en solución a partir de la interacción del halógeno y del óxido de mercurio:

$$2X_2 + 2HgO + H_2O \longrightarrow HgO \cdot HgX_2 + 2HOX$$

Los ácidos hipohalosos son ácidos muy débiles pero buenos agentes oxidantes, especialmente en disolución ácida (véase la tabla 20-1).

Los *iones hipohalito* pueden producirse en principio disolviendo los halógenos en bases de acuerdo con la reacción general

$$X_2 + 2OH^- \longrightarrow XO^- + X^- + H_2O$$

siendo favorables todas las constantes de equilibrio de estas reacciones *rápidas*: $7{,}5 \times 10^{15}$ para el Cl_2, 2×10^8 para el Br_2 y 30 para el I_2.

Sin embargo, los iones hipohalito tienden a la desproporcionación en solución básica, produciendo los *iones halato*:

$$3XO^- = 2X^- + XO_3^-$$

Las constantes de equilibrio son muy favorables para estas reacciones: 10^{27} para el ClO^-, 10^{15} para BrO^- y 10^{20} para IO^-. De este modo, los productos *reales* obtenidos por solución de los halógenos en bases dependen de las velocidades a las que sufren desproporcionación los iones hipohalito inicialmente producidos. Estas velocidades varían con la temperatura.

A la temperatura ambiente y por debajo de ella, la desproporcionación del ClO^- es lenta. Por tanto, cuando el Cl_2 reacciona con una base "en frío", se obtienen soluciones razonablemente puras de Cl^- y ClO^-. En soluciones en caliente, ~ 75° C, la velocidad de desproporcionación es bastante rápida, pudiéndose asegurar buenos rendimientos de ClO_3^-.

La desproporcionación de BrO^- es moderadamente rápida incluso a temperatura ambiente. Las soluciones de BrO^- sólo pueden obtenerse o mantenerse a una temperatura aproximada de O° C. A temperaturas de 50 a 80° C se obtienen rendimientos cuantitativos de BrO_3^-:

$$3Br_2 + 6OH^- \longrightarrow 5Br^- + BrO_3^- + 3H_2O$$

La velocidad de desproporcionación del IO^- es tan rápida que se desconoce en solución. Por tanto, la reacción de I_2 con una base produce IO_3^- cuantitativamente de acuerdo con una ecuación análoga a la del Br_2.

Acidos halosos. El unico ácido que se conoce con seguridad es el *ácido cloroso,* $HClO_2$, que se obtiene en solución acuosa tratando una suspensión de clorito bárico con H_2SO_4 y eliminando el $BaSO_4$ por filtración. Es un ácido relativamente débil ($K_a \approx 10^{-2}$) y no puede aislarse. Los *cloritos*, $MClO_2$, se obtienen por reacción del ClO_2 con soluciones básicas:

$$2ClO_2 + 2OH^- \longrightarrow ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O$$

Los cloritos se utilizan como agentes blanqueantes. En solución alcalina, el ClO_2^- es bastante estable incluso bajo ebullición. En disoluciones ácidas, la descomposición es rápida y está catalizada por el ion Cl^-:

$$5HClO_2 \longrightarrow 4ClO_2 + Cl^- + H^+ + 2H_2O$$

Acidos hálicos. El *ácido iódico*, HNO_3, es un sólido blanco estable que se obtiene oxidando I_2 con HNO_3 concentrado, H_2O_2, O_3, etc. Los *ácidos clórico y brómico* se obtienen en solución tratando los halatos de bario con H_2SO_4.

Los ácidos hálicos son ácidos fuertes y agentes oxidantes poderosos. Los iones, XO_3^-, son piramidales, como cabía esperar por la presencia de un octete con un par no compartido en la capa de valencia del halógeno.

Los iodatos de los iones +4 de Ce, Zr, Hf y Th pueden precipitarse desde HNO_3 6 *M* obteniendo así unos medios de separación muy útiles.

Halatos. Aunque la desproporcionación del ClO_3^- es termodinámicamente muy favorable,

$$4ClO_3^- = Cl^- + 3ClO_4^- \qquad K \sim 10^{29}$$

la reacción se efectúa muy lentamente en solución y no es un procedimiento de preparación útil. Los *percloratos* se obtienen por oxidación electrolítica de cloratos. Las propiedades del *ácido perclórico* se analizaron en la página 199 y los percloratos en la página 130.

La desproporcionación de BrO_3^- a BrO_4^- y Br^- es muy desfavorable ($K \sim 1^{-33}$). Los *perbromatos* pueden obtenerse sólo por oxidación de BrO_3^- preferiblemente con F_2 en solución básica

$$BrO_3^- + F_2 + 2OH^- = BrO_4^- + 2F^- + H_2O$$

Se trata de compuestos oxidantes excepcionalmente poderosos

$$BrO_4^- + 2H^+ + 2e = BrO_3^- + H_2O \qquad E^\circ = +1{,}76V$$

Las soluciones de $HBrO_4$ son estables hasta concentraciones $6M$, pero se descomponen a concentraciones mayores.

Los *periodatos* recuerdan a los teluratos en sus estequiometrías. Los equilibrios principales en soluciones ácidas son

$$H_5IO_6 = H^+ + H_4IO_6^- \qquad K = 1 \times 10^{-3}$$

$$H_4IO_6^- = IO_4^- + 2H_2O \qquad K = 29$$

$$H_4IO_6^- = H^+ + H_3IO_6^{2-} \qquad K = 2 \times 10^{-7}$$

En soluciones acuosas a 25° C el ion principal es el IO_4^-. Los equilibrios dependientes del pH se establecen rápidamente. Los estudios cinéticos sobre la hidratación del ion IO_4^- sugieren mecanismos de una sola etapa o de dos (*figura 20-1*) siendo el último el más probable. El ácido periódico y sus sales se usan en química orgánica como oxidantes que reaccionan normalmente de manera suave y rápida. Se trata de oxidantes analíticos útiles; por ejemplo, oxidan Mn^{2+} a MnO_4^-

20-6
Compuestos interhalogenados

Los halógenos forman entre ellos mismos muchos compuestos como combinaciones binarias que pueden ser neutras o iónicas, por ejemplo, BrCl, IF_5, Br_3^+, I_3^-. Las combinaciones *ternarias* se efectúan sólo en iones polihaluro, por ejemplo, $IBrCl^-$

Figura 20-1 *Representación esquemática del mecanismo de hidratación del* IO_4^- *a* $IO_2(OH)_4^-$. *a) En una sola etapa; b) En dos etapas. Las líneas discontinuas representan enlaces de hidrógeno.*

Los compuestos interhalogenados neutros son del tipo XX'_n, donde n es un número *impar* y X' es siempre el halógeno más ligero cuando $n > 1$. Puesto que n es impar, los compuestos son diamagnéticos; sus electrones de valencia se encuentran como pares enlazantes o como pares no compartidos. Los principios en los que se basa el enlace son similares a los que se estudiaron en la sección 3-10 para los fluoruros de xenón. El *trifluoruro de cloro* es un líquido (pe 11,8° C) que se expende en tanque en el comercio. Se obtiene por combinación directa a 200-300° C. La reacción

(a)

del ClF_3 con un exceso de Cl_2 produce *monofluoruro de cloro* que es un gas (pe −100° C).

El *trifluoruro de bromo* es un líquido rojo (pe 126° C) se obtiene también por interacción directa.

Estas tres sustancias, típicas entre los fluoruros de halógeno, son muy reactivas y reaccionan explosivamente con H_2O y sustancias orgánicas. Son agentes poderosos de fluoración de los compuestos inorgánicos y, cuando se diluyen con N_2, también de los orgánicos.

Iones interhalogenados. Se conocen aniones y cationes de esta clase. Los fluoruros de halógeno reaccionan con iones fluoruro receptores, por ejemplo,

$$2ClF + AsF_5 = FCl_2^+AsF_6^-$$

o con iones fluoruro donadores,

$$IF_5 + CsF = Cs^+IF_6^-$$

No siempre está claro que esos productos contengan iones *discretos*. Por ejemplo, en el "$ClF_2^+SbF_6^-$", cada átomo de Cl tiene un entorno próximo de dos átomos de flúor y otro lejano de otros dos átomos F (pertenecientes al ion SbF_6^-) en un cuadrado muy distorsionado.

El ion *triioduro* amarillo pálido se forma disolviendo I_2 en una disolución acuosa de KI. Se conocen muchas sales de I_3^-. Otros iones no son normalmente estables en solución acuosa aunque pueden obtenerse en CH_3OH o CH_3CN o como sales cristalinas de grandes cationes tales como Cs^+ o R_4N^+. En el caso del cloro, el ion se forma sólo en solución concentrada:

$$Cl\ (aq) + Cl_2 \rightleftharpoons Cl_3^-(aq) \qquad K \approx 0.2$$

La conductividad eléctrica del I_2 fundido se atribuye a la autoionización

$$3I_2 \rightleftharpoons I_3^+ + I_3^-$$

20-7
Compuestos orgánicos del flúor

Aunque los halógenos forman innumerables compuestos orgánicos, poseen interés para la química inorgánica los métodos de obtención de compuestos orgánicos fluorados y algunas de sus propiedades no usuales. En la página 374 se estudió la fluoración de otros compuestos halogenados por tratamiento con fluoruros metálicos. Puesto que estos métodos son caros, se han desarrollado métodos alternativos más baratos apropiados para procesos industriales.

1. *Sustitución de cloro empleando fluoruro de hidrógeno.* El HF anhidro es barato y puede utilizarse para sustituir Cl en compuestos clorados. Para ello se requieren catalizadores como $SbCl_5$ o CrF_4 y temperaturas y presión moderadas. Algunos ejemplos son

$$2CCl_4 + 3HF \longrightarrow CCl_2F_2 + CCl_3F + 3HCl$$

$$CCl_3COCCl_3 \longrightarrow CF_3COCF_3$$

2. *Sustitución electrolítica de hidrógeno por flúor.* Uno de los métodos de laboratorio e industriales más importantes es la electrólisis de compuestos orgánicos en HF líquido a voltajes ($\sim$ 4,5-6) inferiores a los requeridos para la liberación de F_2. Se utilizan celdas de acero con ánodos de Ni y cátodos de acero. La fluoración tiene lugar en el ánodo. Aunque muchos compuestos orgánicos forman soluciones conductoras en HF líquido, puede requerirse una conductividad adicional. Algunos ejemplos de esas fluoraciones son los siguientes:

$$(C_2H_5)_2O \longrightarrow (C_2F_5)_2O$$

$$C_8H_{18} \longrightarrow C_8F_{18}$$

$$(CH_3)_2S \longrightarrow CF_3SF_5 + (CF_3)_2SF_4$$

$$(C_4H_9)_3N \longrightarrow (C_4F_9)_3N$$

$$CH_3COOH \longrightarrow CF_3COOF \xrightarrow{H_2O} CF_3COOH$$

3. *Sustitución directa del hidrógeno por flúor.* Aunque la mayoría de

los compuestos orgánicos se inflaman o explotan normalmente con el flúor, es posible la fluoración directa de muchos compuestos de los modos siguientes:

a) Fluoración catalítica en la que el compuesto reaccionante y el F_2 diluido con N_2 se mezclan *en presencia* de catalizadores como malla de cobre o fluoruro de cesio. Un ejemplo es el siguiente

$$C_6H_6 + 9F_2 \xrightarrow{265° \text{ C}} C_6F_{12} + 6HF$$

b) Reacción del sustrato en estado *sólido* con F_2 diluido con He durante un periodo bastante largo (12-36 horas) a temperatura baja en presencia de un pozo calorífico en forma de reactor y recipientes. El propósito es permitir que el calor producido en la reacción exotérmica (el total para la sustitución de H por F, aproximadamente 420 kJ mol^{-1}) y que conduciría a la ruptura del enlace C-C, se disperse de manera eficiente. La reacción de sustitución tiene lugar en diversas etapas, siendo cada una de ellas menos exotérmica que el promedio de fuerza del enlace C-C; de modo que con tal que el tiempo de reacción permita la realización por separado de las etapas individuales, es posible la fluoración sin degradación. Ejemplos de materiales que pueden fluorarse de este modo son el poliestireno, antraceno, ftalocianina, carboranos, etc.

c) Los fluoruros inorgánicos tales como el fluoruro cobáltico se emplean en la fluoración en fase de vapor de compuestos orgánicos, por ejemplo,

$$(CH_3)_3N \xrightarrow{CoF_3} (CF_3)_3N + (CF_3)_2NF + CF_3NF_2 + NF_3$$

4. *Otros métodos.* Un agente de fluoración útil y selectivo de compuestos oxigenados es el SF_4 (página 363); por ejemplo, las cetonas RR'CO pueden convertirse en $RR'CF_2$, y los grupos carboxilato –COOH a $-CF_3$.

El fluoruro de cesio actúa como un catalizador en diversas reacciones de fluoración, por ejemplo,

$$R_FCN + F_2 \xrightarrow{CsF,\ -78° \text{ C}} R_FCF_2NF_2 \qquad (R_F = \text{perfluoroalquilo})$$

El ion F^- es muy nucleofílico respecto a los fluorocarburos no saturados por lo que se adiciona al centro positivo de un enlace múltiple polarizado. El carbanión así producido puede sufrir luego una migración del enlace doble o puede actuar como conductor nucleofílico para la eliminación de F^- u otro ion mediante un mecanismo S_N2. Las reacciones fluoroiniciadas de estos tipos poseen amplio alcance y pueden llevarse a cabo en DMF o diglima usando el compuesto difícilmente soluble CsF o el más soluble Et_4NF.

Un ejemplo es el siguiente

$$CF_2{=}CFCF_3 \xrightarrow{F^-} (CF_3)_2CF^- \xrightarrow{I_2} (CF_3)_2CFI + I^-$$

La descomposición térmica de fluoroboratos aromáticos de diazonio produce compuestos fluoroaromáticos:

$$C_6H_5N_2Cl \xrightarrow{NaBF_4} C_6H_5N_2BF_4 \xrightarrow{Calor} C_6H_5F + N_2 + BF_3$$

Propiedades de los compuestos organofluorados. La energía del enlace C-F es muy alta (486 kJ mol^{-1} frente a 415 para el C-H y 332 para el C-Cl), pero los fluoruros orgánicos no son por necesidad particularmente estables desde el punto de vista termodinámico. Las bajas reactividades de los derivados fluorados pueden atribuirse a la imposibilidad de expansión del octete del flúor y a la incapacidad, por ejemplo, del agua para coordinarse al flúor o al carbono como primera etapa de la hidrólisis. Esto puede ser posible en el caso del cloro mediante el uso de orbitales *d* externos. Debido al pequeño tamaño del átomo F, el H puede sustituirse por F produciéndose menos tensión o distorsión en comparación con la producida en la sustitución por otros átomos de halógeno. Los átomos de F también protegen eficazmente a los átomos de C de un posible ataque. Por último, puesto que el C unido al F puede considerarse como oxidado realmente (mientras que en el caso del C-H se encuentra reducido), no existe tendencia a la oxidación por el oxígeno. Los fluorocarburos se atacan solamente por metales en caliente, por ejemplo, por Na fundido. Cuando se pirolizan, la ruptura tiene lugar en los enlaces C-C más bien que en los C-F.

La sustitución de H por F da como resultado un incremento menor de la densidad que si aquella se realizase por otros halógenos. Los derivados completamente fluorados (llamados perfluoro), $C_nF_{2n}{}^{+2}$, tienen puntos de ebullición muy bajos y las fuerzas intermoleculares son pequeñas con respecto a sus pesos moleculares; la debilidad de estas fuerzas se pone de manifiesto también en el bajísimo coeficiente de fricción del politetrafluoroetileno $(CF_2\text{-}CF_2)_n$.

Los clorofluorocarburos se emplean como refrigerantes inertes no tóxicos, propulsores de bombas aerosoles y como agentes de transferencia de calor. Las fluoroolefinas se emplean como monómeros en las polimerizaciones iniciadas por radicales libres que producen aceites, grasas y similares y también como intermedios químicos. El $CF_3CHBrCl$ es un anestésico seguro y el $CHClF_2$ se utiliza en la obtención de tetrafluoroetileno:

$$2CHClF_2 \xrightarrow{500\text{-}1000°\ C} CF_2{=}CF_2 + 2HCl$$

El tetrafluoroetileno (pe −76,6° C) puede polimerizarse térmicamente o en emulsión acuosa; el polímero se emplea para recubrimientos de sartenes, empaquetamientos resistentes para relleno, etc.

Los ácidos carboxílicos fluorados son ácidos fuertes, por ejemplo, en

el caso del CF_3COOH, $K_a = 5{,}9 \times 10^{-1}$, mientras que el CH_3COOH tiene una $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$. Muchas reacciones de los ácidos carboxílicos dejan intacto al grupo fluoroalquilo, por ejemplo,

$$C_3F_7COOH \xrightarrow[C_2H_5OH]{H_2SO_4} C_3F_7COOC_2H_5 \xrightarrow{NH_3} C_3F_7CONH_2$$

$$C_3F_7CONH_2 \xrightarrow{P_2O_5} C_3F_7CN$$

$$C_3F_7CONH_2 \xrightarrow{LiAlH_4} C_3F_7CH_2NH_2$$

Los perfluoroalquilhaluros se obtienen por la reacción

$$R_FCOOAg + I_2 \xrightarrow{\text{Calor}} R_FI + CO_2 + AgI$$

Estos haluros son relativamente reactivos, sufriendo reacciones de radicales libres cuando se calientan o irradian. Debido a la naturaleza de los grupos perfluoroalquílicos capaces de atraer fuertemente electrones, no sufren prácticamente reacciones nucleofílicas por parte de los haluros de alquilo.

El *ioduro de trifluorometilo* se escinde fácilmente

$$CF_3I = CF_3^{\bullet} + I^{\bullet} \qquad \Delta H = 115\,\text{kJ mol}^{-1}$$

Las reacciones del CF_3I con metales y no metales dan como resultado derivados del CF_3, por ejemplo,

$$CF_3I + P \xrightarrow{\text{Calor}} (CF_3)_nPI_{3-n}$$

Cuestionario

A

1. ¿Dónde y en qué forma química se encuentran los halógenos en la naturaleza?
2. ¿Cómo se preparan los halógenos libres a partir de sus haluros iónicos?
3. ¿Por qué las disoluciones de I_2 en los alcoholes y cetonas son pardas mientras que las realizadas en disolventes no polares poseen el mismo color púrpura que el vapor?
4. Relacionar los métodos principales de preparación de cloruros anhidros.
5. ¿Mediante qué reacción se obtendrían (dar las ecuaciones ajustadas) los productos siguientes?

$CrCl_3$	a partir de	$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	$FeCl_3$	a partir de	Fe
PBr_3	a partir de	P rojo	CuI	a partir de una disolución	acuosa de $CuSo_4$
$FeCl_2$	a partir de	Fe	$GdCl_2$	a partir de	Gd_2O_3

6. ¿Por qué es imposible la obtención de ioduros de elementos en estados de oxidación muy altas cuando se conocen los correspondientes cloruros o bromuros?
7. ¿Cómo cabría esperar que fuese la tendencia en propiedades de los fluoruros CrF_2, CrF_3, CrF_4, CrF_5 y CrF_6?
8. ¿Qué elementos producen *a*) fluoruros y *b*) cloruros que sean esencialmente insolubles en agua o HNO_3 diluido?
9. Los haluros como ligandos pueden actuar como grupos puente. Relacionar los modos diversos de grupos.
10. ¿Por qué el $SiCl_4$ se hidroliza fácilmente pero no lo hace el CCl_4?
11. ¿Cómo se obtienen los exocompuestos siguientes? *a*) ClO_2, *b*) I_2O_5, *c*) NaOCl(aq), *d*) $NaClO_2$, *e*) $NaClO_3$, *f*) $NaClO_4$. Escribir las ecuaciones ajustadas.
12. ¿Cuáles son los nombres y fórmulas generales de los cuatro tipos de oxoácidos de los halógenos y sus aniones? En el caso del iodo, ¿existe un oxoácido de estequiometría única? ¿Cuál es su fórmula?
13. Cuando el cloro reacciona con una base los productos varían con la temperatura. Explicar este hecho.
14. Nombrar al menos un compuesto interhalogenado catiónico, uno neutro y uno aniónico. En aquellos que constan de tres o más átomos ¿qué regla predice cuál será el átomo central?
15. El I_2 es casi insoluble en agua pero se disuelve fácilmente en una solución de KI. ¿Por qué?
16. Describir por lo menos dos métodos de obtención de compuestos orgánicos fluorados empleando diferentes materiales de partida.
17. ¿Cuáles son las propiedades físicas y químicas típicas de los compuestos $C_nF_{2n+1}X$ (X = F, I, COOH, MgBr) comparadas con las de sus análogos $C_nH_{2n+1}X$?

B

1. El F_2O_2 posee un enlace O-O muy corto, 1,217 Å, comparado con los del H_2O_2, 1,48 Å y O_2^{2-}, 1,49 Å y también tiene enlaces O-F relativamente largos (1,575 Å) comparados con los del OF_2. ¿Por qué?
2. El ClO_2 es un radical libre con un electrón desapareado pero carece de tendencia a la dimerización, a diferencia del NO_2. ¿Por qué ocurre esto?
3. Sugerir una razón que justifique la dificultad que tienen los perfluoroalquilhaluros para formar reactivos de Grignard o alquilos de litio.
4. Relacionar algunas diferencias entre la química del flúor y las de los restantes halógenos.
5. Dibujar las formas de las moléculas siguientes, mostrando también los pares solitarios:

$$ClF, BrF_3, IF_5, IF_7, ClF_4^-, I_3^-, BrF_4^+, ICl_2^+$$

6. ¿Por qué el flúor es más reactivo que los restantes halógenos?
7. Describir cómo y por qué se diferencia el HF del HCl.
8. ¿Cuál es el orden en cuanto a la fuerza ácida de los compuestos siguientes: HClO, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$ ¿Por qué?
9. ¿Por qué no puede obtenerse F_2 por electrólisis de soluciones acuosas de NaF?

10. ¿Por qué son violetas las disoluciones de I_2 en CCl_4 y pardas-rosadas las del mismo elemento en benceno?
11. ¿Qué cabría esperar en cuanto a la reacción del astatio con los compuestos siguientes? : *a*) H_2O, *b*) solución acuosa de sulfito, *c*) HNO_3 concentrado. ¿Sería el HAt más fuerte o más débil que el HI?
12. ¿Cuál es la estructura de los compuestos O_2F_2, ClO_2, BrO_3^-, $H_4IO_6^-$?
13. A partir de los datos de la tabla 20-1 ¿cómo se calcularán los valores de *K* para el equilibrio

$$X_2(aq) = H^+ + X^- + HOX?$$

14. Escribir la ecuación completa para la oxidación del HCl en solución acuosa mediante i) MnO^2, ii) $KMnO_4$.
15. Describir las diferencias entre las reacciones de Cl_2, Br_2 y I_2 con una solución acuosa 2*N* de NaOH a *a*) 0° C, *b*) 70° C.
16. ¿Cómo se puede obtener CF_3NO a partir de Cf_3I?
17. Se calientan 1,86 g de un carbonilo metálico con exceso de iodo disuelto en piridina, se pasa el gas sobre I_2O_5 y el I_2 resultante se disuelve en CCl_4 y se determina con la cantidad requerida, 20 ml de disolución 1 *M*, de tiosulfato sódico. Calcular la fórmula del carbonilo metálico y explicar por qué reacciona con iodo disuelto en piridina.
18. ¿Por qué el HF es un ácido débil en *agua*?
19. El flúor, F_2, posee baja energía de enlace y el átomo F tiene una afinidad electrónica baja. Estudiar la posible relación entre estos hechos.

Capítulo 20
Guía de estudio

Lecturas complementarias

Emeleus, H. J., *The Chemistry of Fluorine and Its Compounds,* Academic Press, 1969.
Gillespie, R. J. y Morton, M. J., "Halogen and Interhalogen Cations", *Quart. Rev., 25,* 553 (1971).
Gutmann, V., ed., *Halogen Chemistry,* Vols. 1-3, Academic Press, 1967.
Jolles, Z. E., ed., *Bromine and Its Compounds,* Academic Press, 1966.
Neumark, H. R., ed., *The Chemistry and Chemical Technology of Fluorine,* Interscience-Wiley, 1967.
Sheppard, W. A. y Sharts, C. M., *Organic Fluorine Chemistry,* Benjamin, 1970.
Tatlow, J. C. *et al.,* eds., *Advances in Fluorine Chemistry,* Vols. 1-7, 1966-1973.

21

los gases nobles

21-1
Estado natural, aislamiento y aplicaciones

Los gases nobles (tabla 21-1) son constituyentes menores de la atmósfera, de la cual Sir William Ramsey aisló el Ne, Ar, Kr y Xe. También encontró que el gas aislado por Hillebrand a partir de los minerales de uranio, tenía el mismo espectro que el elemento identificado espectroscópicamente en el sol por Lockyer y Frankland en 1868 y denominado helio. El helio se presenta en los minerales radioactivos y principalmente en algunos gases naturales de EE.UU. Su origen se debe totalmente a la desintegración del uranio o isótopos del torio que emiten partículas α. Estos núcleos de helio toman electrones desde los elementos que los rodean, oxidándolos, y si la roca es suficientemente impermeable, el helio permanece atrapado. El gas radón, la totalidad de cuyos isótopos son radioactivos con vidas medias cortas, fue caracterizado en las series de desintegración del uranio y torio.

Tabla 21-1 *Algunas propiedades de los gases nobles*

Elemento	*Configuración externa*	*1a. Entalpia de ionización kJ mol^{-1}*	*pe normal K*	*Vol. % en atmósferas (× 10^4)*
He	$1s^2$	2369	4.2	5.2
Ne	$2s^2\ 2p^6$	2078	27.1	18.2
Ar	$3s^2\ 3p^6$	1519	87.3	9340.0
Kr	$4s^2\ 4p^6$	1349	120.3	11.4
Xe	$5s^2\ 5p^6$	1169	166.1	0.08
Rn	$6s^2\ 6p^6$	1036	208.2	—

El Ne, Ar, Kr y Xe se obtienen por fraccionamiento del aire líquido. Originalmente los gases fueron llamados inertes y por su baja reactividad química aparente, proporcionaron la solución del problema de la valencia, la interpretación de la tabla periódica y el concepto de configuración de capa electrónica completa.

El He se emplea principalmente como líquido en crioscopía. El argón puede utilizarse para proporcionar una atmósfera inerte en los aparatos de laboratorio, en soldadura y para llenado de gas de los bulbos para luz eléctrica. El neón se usa en los tubos de alumbrado de descarga.

21-2
La química del xenón

Durante los estudios que realizaba con el gas PtF_6 muy reactivo, N. Bartlett encontró que con el oxígeno se formaba un sólido cristalino, $[O_2^+][PtF_6^-]$. Observó asimismo que puesto que la entalpia de ionización del Xe es casi idéntica a la del oxígeno, podría esperarse una reacción análoga y, de hecho, informó de este aislamiento en 1962 del primer compuesto que contenía un gas noble, un sólido rojo cristalino que primero se creyó $Xe^+PtF_6^-$ pero que ahora se sabe que es de naturaleza más compleja.

En la actualidad existe una química extensa del xenón con enlaces al F y O; se conoce también un compuesto con un enlace Xe-N, pero los compuestos con enlaces a otros elementos son muy inestables. Existen algunos compuestos de kriptón, pero a pesar de que debería haber una amplia química del Rn, los cortos tiempos de vida de los isótopos hacen imposible este estudio. El xenón reacciona directamente sólo con flúor, pero pueden obtenerse compuestos oxigenados a partir de los fluoruros. Ciertos compuestos son muy estables y pueden obtenerse en grandes cantidades. La tabla 21-2 relaciona algunos de los compuestos más importantes y sus propiedades.

Fluoruros. Los estudios termodinámicos de las reacciones

$$Xe + F_2 = XeF_2$$
$$XeF_2 + F_2 = XeF_4$$
$$XeF_4 + F_2 = XeF_6$$

muestran que sólo existen estos tres fluoruros. Los equilibrios se establecen rápidamente sólo por encima de 250° C por lo que la síntesis debe verificarse a temperaturas más altas.

Los tres fluoruros son sustancias volátiles que subliman fácilmente a 25° C. Pueden almacenarse en recipientes de níquel pero los compuestos XeF_4 y XeF_6 se hidrolizan con gran rapidez por lo que deben excluirse incluso trazas de agua.

Tabla 21-2 *Algunos compuestos de xenón*

Estado de oxidación	*Compuesto*	*Forma*	*PF (°C)*	*Estructura*	*Observaciones*
II	XeF_2	Cristales incoloros	129	Lineal	Se hidroliza a $Xe + O_2$; muy sol. en HF(1)
IV	XeF_4	Cristales incoloros	117	Cuadrado	Estable
VI	XeF_6	Cristales incoloros	49.6	Complejo, véase texto	Estable
	Cs_2XeF_8	Sólido amarillo		Antiprisma de Arquímedes	Estable a 400°
	$XeOF_4$	Líquido incoloro	−46	Pirámide cuadrada	Estable
	XeO_3	Cristales incoloros		Piramidal	Explosivo, higroscópico; estable en disolución
VIII	XeO_4	Gas incoloro		Tetraédrico	Explosivo
	XeO_6^{4-}	Sales incoloras		Octaédrico	Los aniones $HXeO_6^{3-}$, $H_2XeO_6^{2-}$ y $H_3XeO_6^-$ también existen

El *difluoruro de xenón* se obtiene mejor por interacción de Xe con deficiencia de F_2, a alta presión. Se disuelve en el agua formando soluciones con un olor picante de XeF_2. La hidrólisis es lenta en solución ácida pero rápida en presencia de bases:

$$XeF_2 + 2OH^- = Xe + \tfrac{1}{2}O_2 + 2F^- + H_2O$$

Las soluciones son oxidantes fuertes que convierten HCl en Cl_2 y Ce^{III} en Ce^{IV}. El XeF_2 es también un agente de fluoración suave de compuestos orgánicos; por ejemplo, con el benceno forma C_6H_5F.

El *tetrafluoruro de xenón* es el más facil de preparar de los tres, formándose cuantitativamente por calentamiento de una mezcla 1:5 de Xe y F_2 a 400° C y unas 6 atm de presión durante varias horas. El XeF_4 se parece al XeF_2 excepto en su comportamiento frente a la hidrólisis que se estudiará posteriormente . El XeF_4 es un agente de fluoración específico de anillos aromáticos de compuestos como el tolueno.

El *hexafluoruro de xenón* se obtiene por interacción de XeF_4 y F_2 bajo presión, o directamente a partir de Xe y flúor a temperaturas superiores a 250°C y presiones > 50 atm. El XeF_6 muy reactivo incluso con el cuarzo:

$$SiO_2 + 2XeF_6 = 2XeOF_4 + SiF_4$$

Como se muestra en la *figura 21-1,* los cristales incoloros contienen al mismo tiempo tetrámeros y hexámeros, estando compuesto cada uno de ellos por unidades enlazadas por puentes F^- angulares y asimétricos. Una solución de $(F_5S)_2O$ a temperatura menor de $-45°$ C, parece contener únicamente unidades Xe_4F_{24}; todos los átomos de F resultan equivalentes por rmn debido a su rápido movimiento en diversas posiciones de la molécula. El monómero XeF_6 en estado líquido o de vapor es de color verdoso amarillento y posee una estructura octaédrica distorsionada debido a su par solitario.

Fluoruro-complejos de xenón. Los fluoruros reaccionarán con fluoroácidos Lewis fuertes como el SbF_5 o AsF_5 formando aductos. Aunque el $XeF_2 \cdot IF_5$ posee una red molecular, se efectúa en otros casos la transferencia de ion fluoruro formándose sólidos que contienen iones XeF^+, XeF_5^+ y $Xe_2F_3^+$, como en los compuestos $(Xe_2F_3^+)(AsF_6^-)$ o $XeF_5^+PtF_6^-$. El ion $Xe_2F_3^+$ es plano (21-I).

F 2.14 Å
Xe Xe 1.90 Å
F 151° F

21-I

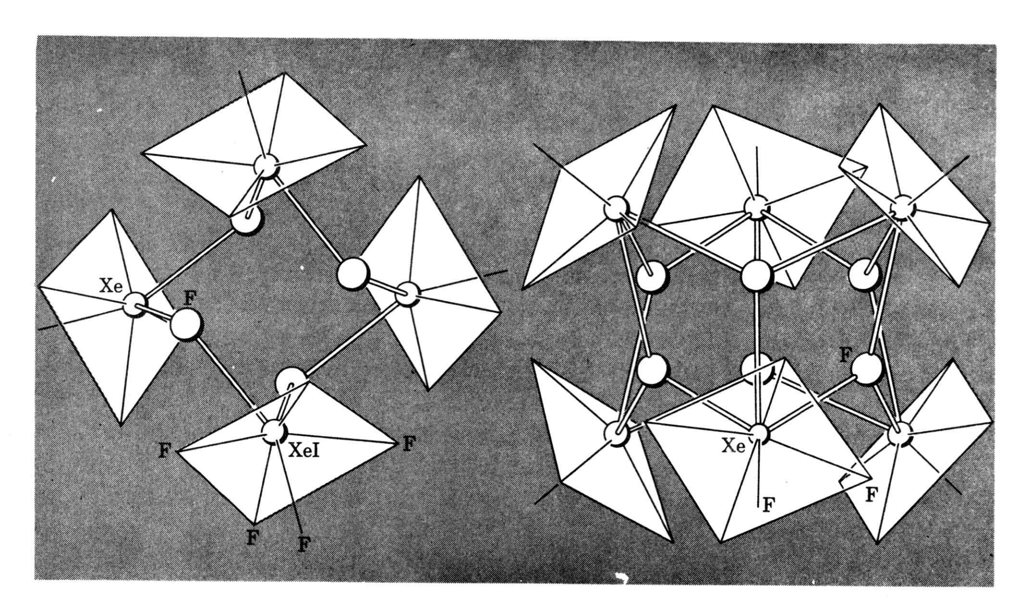


Figura 21-1 *Unidades tetraméricas (izquierda) y hexamérica (derecha)* $[XeF_5^+F^-]_{4,6}$ *que forman la estructura cristalina del* XeF_6.

Estos estudios sugirieron que la reacción original de Bartlett se expresa mejor así

$$Xe + PtF_6 \xrightarrow{25° C} XePtF_6$$

$$XePtF_6 + PtF_6 \xrightarrow{25° C} XeF^+PtF_6^- + PtF_5 \xrightarrow{60° C} XeF^+Pt_2F_{11}$$

El hexafluoruro puede actuar como ácido Lewis frente al F^- y puede convertirse en heptafluoro u octafluoroxenatos:

$$XeF_6 + RbF = RbXeF_7$$

Las sales de Rb y Cs son los compuestos de xenón más estables que se conocen y se descomponen sólo a temperaturas superiores a los 400° C. La sal sódica es menos estable y puede emplearse para purificar XeF_6 ya que se descompone por debajo de 100° C.

Compuestos oxigenados de xenón. El *trióxido de xenón* se forma en la hidrólisis de los compuestos XeF_4 y XeF_6

$$3XeF_4 + 6H_2O = XeO_3 + 2Xe + \tfrac{3}{2}O_2 + 12HF$$

$$XeF_6 + 3H_2O = XeO_3 + 6HF$$

Las soluciones acuosas estables, incoloras e inodoras de XeO_3 parecen contener moléculas XeO_3. Por evaporación se obtiene XeO_3 en forma de sólido blanco delicuescente peligrosamente explosivo. En solución básica se forma un ion xenato (VI):

$$XeO_3 + OH^- = HXeO_4^-$$

pero el ion $HXeO_4^-$ se desproporciona lentamente formando un ion xenato (VIII) o perxenato:

$$2HXeO_4^- + 2OH^- = XeO_6^{4-} + Xe + O_2 + 2H_2O$$

Los *perxenatos* se forman no sólo por desproporcionación del ion $HXeO_4^-$, sino cuando este ion se oxida con ozono. Las disoluciones de perxenato son amarillas y oxidantes poderosos y rápidos. Las sales como $Na_4XeO_6 \cdot 8H_2O$ son estables y difícilmente solubles en agua.

En solución alcalina, la forma principal es el ion $HXeO_6^{3-}$ y los perxenatos se reducen sólo lentamente por el agua. No obstante, en solución ácida la reducción es casi instantánea:

$$H_2XeO_6^{2-} + H^+ = HXeO_4^- + H_2O + \tfrac{1}{2}O_2$$

estando implicado como intermedio el radical hidroxilo.

Cuando se calienta perxenato de bario con H_2SO_4 concentrado, se forma *tetróxido de xenón* en forma de gas inestable y explosivo.

La química en solución acuosa del xenón se resume mediante los potenciales:

$$\text{Solución ácida:}\quad H_4XeO_6 \xrightarrow{2{,}36\,\text{v}} XeO_3 \xrightarrow{2{,}12\,\text{v}} Xe$$

$$XeF_2 \xrightarrow{2.64\,\text{V}} Xe$$

$$\text{Solución alcalina:}\quad HXeO_6^{3-} \xrightarrow{0{,}94\,\text{V}} HXeO_4^{-} \xrightarrow{1{,}26\,\text{v}} Xe$$

Cuestionario

1. ¿Cuál es el origen del helio?
2. ¿Por qué varían sistemáticamente los puntos de ebullición de los gases nobles con el número atómico?
3. ¿Cómo se preparan los compuestos XeF_2, XeF_4 y XeF_6 a partir del Xe?
4. Escribir las ecuaciones ajustadas de las reacciones del agua con XeF_2, XeF_4 y XeF_6.
5. ¿Cómo se obtienen los xenatos y perxenatos?
6. Escribir una ecuación para la reducción del XeO_3 por el ion I^- en disolución ácida de modo que se forme Xe.
7. ¿Cómo se interpreta mejor la interacción del PtF_6 con el Xe?
8. ¿Cuáles son las estructuras de los compuestos XeF_4, XeO_3 y XeO_6^{4-}?

Capítulo 21
Guía de estudio

Lecturas complementarias

Bartlett, N., *The Chemistry of the Noble Gases,* Elsevier, 1971.
Holloway, J. H., *Noble Gas Chemistry,* Methuen, 1968.
Moody, G. J., "A Decade of Xenon Chemistry", *J. Chem. Educ., 51,* 628 (1974).

22

zinc, cadmio y mercurio

22-1
Introducción

En el capítulo 2, página 51 , se estudió la posición en la tabla periódica del Zn, Cd y Hg y en la tabla 8-2, página 225 se relacionaron algunas de sus propiedades.

Aunque una característica de estos elementos es la de formar cationes + 2, no se parecen mucho al grupo Be, Mg, Ca-Ra, excepto en algunas semejanzas entre el Zn, Be y Mg. Así, los compuestos BeO, $Be(OH)_2$ y BeS tienen las mismas estructuras que los ZnO, $Zn(OH)_2$ y ZnS y existen algunas analogías en las químicas en solución y compleja del Zn^{2+} y Mg^{2+}. La causa principal de las diferencias entre los iones IIA y IIB procede de la facilidad de distorsión de la capa llena *d* comparada con los iones de tipo gas noble de los elementos IIA.

El mercurio muestra un comportamiento tan diferente que no puede considerarse como homólogo al Zn y Cd.

22-2
Estado natural, aislamiento y propiedades de los elementos

Los elementos no son muy abundantes en la naturaleza (del orden de 10^{-6} de la corteza terrestre en los casos del Zn y Cd) pero se conocen desde hace mucho tiempo debido a la facilidad con que se obtienen desde sus menas.

El zinc se encuentra muy difundido, pero su origen principal es la *esfalerita,* (ZnFe)S, que ordinariamente se presenta con la galena, PbS; los minerales de cadmio son escasos pero, como consecuencia de su analogía con el zinc, el Cd se presenta por sustitución isomórfica en casi todos los minerales de zinc. Los métodos de aislamiento implican la flotación y la

tostación; El Zn y Pb se recobran simultáneamente mediante un método de alto horno. El cadmio es invariablemente un subproducto que por lo general se separa del zinc por destilación o por precipitación con polvo de Zn desde soluciones de sulfato:

$$Zn + Cd^{2+} = Zn^{2+} + Cd \qquad E = +0.36\ V$$

El único mineral importante del mercurio es el *cinabrio,* HgS, que se tuesta para que se forme el óxido que a su vez se descompone a unos 500° C produciendo vapor de mercurio.

El zinc y el cadmio son metales blancos y lustrosos que se empañan con facilidad. Sus estructuras se desvían del empaquetamiento hexagonal compacto perfecto, por elongación a lo largo del eje senario. El mercurio es un líquido brillante a la temperatura ordinaria. Todos los elementos son notablemente volátiles para ser metales pesados, siendolo más el mercurio. Este elemento forma un vapor monoatómico y posee una presión de vapor apreciable ($1,3 \times 10^{-3}$ mm) a 20° C. Es sorprendentemente soluble en líquidos polares y no polares: una solución acuosa saturada a 25° C contiene 6×10^{-8} g/l. Debido a su toxicidad y volatilidad altas, el mercurio debe guardarse siempre en recipientes cerrados y manejarse en zonas bien ventiladas. En la biosfera es excepcionalmente tóxico puesto que las bacterias de convierten en CH_3Hg^+ (sección 31-5). El mercurio se pierde fácilmente de las soluciones acuosas de sales mercúricas ya que se reduce con trazas de materiales reductores y por desproporcionación del $Hg_2{}^{2+}$.

El Zn y el Cd reaccionan fácilmente con ácidos no oxidantes, liberándose H_2 y formándose los iones divalentes; el Hg es inerte frente a los ácidos no oxidantes. El zinc también se disuelve en las bases fuertes debido a su capacidad para formar iones zincato (véase posteriormente), que se escriben usualmente $ZnO_2{}^{2-}$:

$$Zn + 2OH^- \longrightarrow ZnO_2{}^{2-} + H_2$$

El cadmio no se disuelve en las bases.

El Zn y el Cd reaccionan fácilmente cuando se calientan en atmósfera de O_2 formando los óxidos. Aunque el Hg y el O_2 son inestables con respecto al HgO a 25° C, su velocidad de combinación es muy lenta; la reacción tiene lugar a una velocidad conveniente a temperaturas de 300 a 350° C, pero por encima de los 400° C, ΔG se hace positiva y el HgO se descompone rápidamente en sus elementos:

$$HgO(s) = Hg(l) + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad \Delta H_{dis} = 90.4\ kJ\ mol^{-1}$$

Esta capacidad del Hg para absorber O_2 del aire y regenerarlo como O_2 fue muy importante en los primeros estudios del oxígeno realizados por Lavoisier y Priestley.

Los tres elementos reaccionan con los halógenos y con los no metales como S, Se, P, etc.

El Zn y el Cd forman muchas aleaciones. Algunas como el latón, que es una aleación de cobre y zinc poseen importancia técnica. El mercurio se combina con muchos otros metales, unas veces con dificultad pero otras, como en los casos de Na y K, de manera muy fuerte, formándose *amalgamas.* Muchas amalgamas son de composición continuamente variable, mientras que otras son compuestos, como ocurre al Hg_2Na. Algunos metales de transición no forman amalgamas, por lo que el hierro de utiliza normalmente para recipientes de mercurio. Las amalgamas de Na y el Zn amalgamado se emplean con frecuencia como agentes reductores de soluciones acuosas.

22-3
El estado monovalente

El Zn, Cd y Hg forman iones $M_2{}^{2+}$. Los iones $Zn_2{}^{2+}$ y $Cd_2{}^{2+}$ son inestables, en especial el primero, y se conocen únicamente en fluidos y sólidos. Así, la adición de Zn a $ZnCl_2$ fundido produce una disolución amarilla que, por enfriamiento, forma un vidrio amarillo que contiene $Zn_2{}^{2+}$.

Los iones contienen un enlace metal-metal, $^+M\text{-}M^+$; los espectros Raman permiten calcular las constantes de fuerza, que muestran que el orden de la fuerza de enlace es $Zn_2{}^{2+} < Cd_2{}^{2+} < Hg_2{}^{2+}$.

El *ion mercurioso,* $Hg_2{}^{2+}$, se forma por reducción de las soluciones acuosas de sales mercúricas. Los estudios de difracción de rayos X de muchos compuestos como Hg_2Cl_2, Hg_2SO_4 y $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ muestran que las distancias Hg-Hg varían entre 2,50 y 2,70 Å, dependiendo de los aniones asociados. Las distancias más cortas se encuentran con aquellos aniones unidos menos covalentemente, por ejemplo, $NO_3{}^-$.

Equilibrios Hg^I-Hg^{II}. Para la comprensión de la química del estado mercurioso es esencial un conocimiento de las termodinámicas de estos equilibrios. Los valores importantes son los potenciales

$$Hg_2{}^{2+} + 2e = 2Hg \qquad E^\circ = 0.789\text{ V} \qquad (22\text{-}1)$$

$$2Hg^{2+} + 2e = Hg_2{}^{2+} \qquad E^\circ = 0.920\text{ V} \qquad (22\text{-}2)$$

$$Hg^{2+} + 2e = Hg \qquad E^\circ = 0.854\text{ V} \qquad (22\text{-}3)$$

Para el equilibrio de desproporcionación

$$Hg_2{}^{2+} = Hg + Hg^{2+} \qquad E^\circ = -0{,}131\text{V} \qquad (22\text{-}4)$$

De donde se deduce que

$$K = \frac{[Hg^{2+}]}{[Hg_2{}^{2+}]} = 6.0 \times 10^{-3}$$

La consecuencia de los potenciales normales es, evidentemente, que sólo aquellos agentes oxidantes comprendidos en el intervalo –0,79 a – 0,85 V pueden oxidar el Hg a Hg^{II} pero no a Hg^{II}. Puesto que ningún oxidante común comple con este requisito, cuando se trata mercurio con un exceso de agente oxidante, se convierte por completo en Hg^{II}. Sin embargo, cuando el mercurio se encuentra en un exceso del 50% por lo menos, sólo se obtiene Hg^{I} puesto que, de acuerdo con la ecuación 22-4, el Hg reduce fácilmente Hg^{2+} a $Hg_2{}^{2+}$.

La constante de equilibrio de la reacción 22-4 muestra que el $Hg_2{}^{2+}$ es estable con respecto a la desproporcionación pero sólo por un estrecho margen. De este modo, cualquier reactivo que reduzca la actividad (por precipitación o complejación) del Hg^{2+} en extensión mucho mayor que la que produce en el $Hg_2{}^{2+}$, causará la *desproporcionación* del $Hg_2{}^{2+}$. Existen muchos reactivos de este tipo por lo que el número de compuestos estables de Hg^{I} es bastante restringido.

Así, cuando se añade OH^- a una solución de $Hg_2{}^{2+}$, se forma un precipitado negro que contiene Hg y HgO; es evidente que, si se pudiera aislar, el hidróxido mercurioso sería una base más fuerte que el HgO. Análogamente, por adición de iones sulfuro a una disolución de $Hg_2{}^{2+}$, se produce una mezcla de Hg y de la sustancia extremadamente insoluble HgS. El cianuro mercurioso no existe puesto que, aunque soluble, el $Hg(CN)_2$ está sólo ligeramente disociado. Las reacciones para los casos citados son

$$Hg_2{}^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Hg + HgO(s) + H_2O$$
$$Hg_2{}^{2+} + S^{2-} \longrightarrow Hg + HgS(s)$$
$$Hg_2{}^{2+} + 2CN^- \longrightarrow Hg + Hg(CN)_2(aq)$$

Compuestos mercuriosos. Como se indicó anteriormente, no puede obtenerse ningún óxido, hidróxido o sulfuro por adición del anión apropiado a una solución acuosa de $Hg_2{}^{2+}$; ninguno de estos compuestos se ha obtenido por otros procedimientos.

Entre los compuestos mercuriosos mejor conocidos están los *haluros.* El fluoruro es inestable frente al agua, hidrolizándose a ácido fluorhídrico y al no aislado hidróxido mercurioso (que se desproporciona como se vio anteriormente). Los restantes haluros son insolubles, lo que impide por tanto cualquier posibilidad de hidrólisis o desproporcionación para dar halocomplejos de Hg^{II}. El nitrato y el perclorato mercuriosos son solubles en agua pero el Hg_2SO_4 no es muy soluble.

22-4
Compuestos de zinc y cadmio divalentes

Compuestos binarios. Los *óxidos,* ZnO y CdO, se forman quemando los metales al aire o por pirólisis de los carbonatos o de los nitratos; los

vapores de óxido pueden obtenerse por combustión de los alquilos, siendo los de óxido de cadmio excepcionalmente tóxicos. El óxido de zinc es normalmente blanco pero se vuelve amarillo por calentamiento. El color del CdO varía entre el amarillo verdoso, pasando por el pardo, hasta el prácticamente negro, dependiendo de su tratamiento térmico. Estos colores son el resultado de diversos tipos de deficiencias reticulares. Los dos óxidos subliman a temperaturas muy altas.

Los hidróxidos se precipitan de soluciones de las sales por adición de bases. El $Zn(OH)_2$ se disuelve fácilmente en exceso de bases alcalinas formando los iones "zincato", pudiendo cristalizarse zincatos sólidos como $NaZn(OH)_3$ y $Na_2[Zn(OH)_4]$ desde soluciones concentradas. El $Cd(OH)_2$ es insoluble en las bases. Los hidróxidos de Zn y de Cd se disuelven con facilidad en un exceso de amoniaco fuerte, formando complejos aminados como, por ejemplo, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. La serie completa de constantes de formación para el sistema cadmio se presentó en la sección 6-6.

Sulfuros. Se obtienen por interacción directa o por precipitación con H_2S de las disoluciones acuosas, ácidas en el caso del CdS y neutras o básicas en el del ZnS. Todos los sulfuros, seleniuros y telururos poseen estructuras de tipo wurtzita o blenda de zinc que se mostraron en la página 106 del capítulo 4.

Haluros. Los fluoruros son sólidos esencialmente iónicos con altos puntos de fusión mientras que los restantes haluros poseen una naturaleza más covalente. Los fluoruros son difícilmente solubles en agua, como consecuencia de las altas energías reticulares de las estructuras del ZnF_2 (tipo rutilo) y CdF_2 (tipo fluorita). Los haluros restantes son mucho más solubles, no sólo en el agua, sino en alcoholes, cetonas y disolventes donadores similares. Las soluciones acuosas de haluros de cadmio contienen, en equilibrio, todas las especies Cd^{2+}, CdX^+, CdX_2 y CdX_3^-.

Oxosales y aquaiones. Las sales de oxoácidos tales como nitratos, sulfatos, sulfitos, percloratos y acetatos, son solubles en agua. Los iones Zn^{2+} y Cd^{2+} son bastante similares al Mg^{2+} por lo que muchas de sus sales son isomorfas con las de magnesio, por ejemplo, $Zn(Mg)SO_4 \cdot 7H_2O$. Los aquaiones son ácidos y las soluciones acuosas de las sales son hidrolizables. En una solución de perclorato, las únicas especies existentes en los casos de Zn, Cd (y Hg) a concentraciones inferiores a 0,1 *M* son los iones MOH^+, por ejemplo,

$$Zn^{2+}(aq) + H_2O \rightleftharpoons ZnOH^+(aq) + H^+$$

En el caso de soluciones de cadmio más concentradas, la especie principal es Cd_2OH^{3+}:

$$2Cd^{2+}(aq) + H_2O \rightleftharpoons Cd_2OH^{3+}(aq) + H^+$$

En presencia de aniones complejantes como por ejemplo, los haluros, pueden obtenerse especies como Cd(OH)Cl o $CdNO_3^+$.

Complejos. Todos los iones haluro con excepción del F^- forman aniones halocomplejos cuando están presentes en exceso, pero en los casos del Zn^{2+} y Cd^{2+} las constantes de formación son muchos órdenes de magnitud más pequeñas que las del Hg^{2+}. Lo mismo puede decirse de los complejos catiónicos con NH_3 y aminas, muchos de los cuales pueden aislarse como sales cristalinas.

Los ditiocarbamatos de zinc (página 303) son importantes en la industria como aceleradores en la vulcanización del caucho por el azufre. Los complejos de zinc poseen también gran importancia biológica (página 639). Los compuestos de zinc, en especial $ZnCO_3$ y ZnO se emplean en los ungüentos puesto que el zinc fomenta, al parecer, los procesos de curación.

En contraste, los compuestos de cadmio son muy venenosos, lo que se debe posiblemente a la sustitución de Zn por Cd en sistemas enzimáticos; en consecuencia, constituyen un grave peligro para el medio ambiente, como por ejemplo, en los alrededores de las fundiciones de zinc.

22-5
Compuestos de mercurio divalente

Compuestos binarios. El HgO rojo se forma por pirólisis suave de los nitratos mercurioso o mercúrico, por interacción directa a temperaturas de 300 a 350° C, o como cristales rojos por calentamiento de una solución alcalina de K_2HgI_4. La adición de OH^- a una solución acuosa de Hg^{2+} produce un precipitado amarillo de HgO; la forma amarilla se diferencia de la roja sólo en el tamaño de partícula.

No se ha obtenido ningún hidróxido, pero el óxido es soluble en agua (10^{-3} a 10^{-4} mol l^{-1}), dependiendo la solubilidad exacta del tamaño de partícula, y forma una solución que se supone comúnmente que es el hidróxido, aunque no existe prueba alguna de la existencia de esa especie. Este "hidróxido" es una base muy débil:

$$K = \frac{[Hg^{2+}][OH^-]^2}{[Hg(OH)_2]} = 1.8 \times 10^{-22}$$

y posee algunas características anfotéricas, aunque más básico que ácido.

El *sulfuro mercúrico,* HgS, se precipita desde sus soluciones acuosas como un compuesto negro muy insoluble. El producto de solubilidad es 10^{-54}, pero el sulfuro es un poco más soluble que lo que indicaría este número debido a la hidrólisis de los iones Hg^{2+} y S^{2-}. El sulfuro negro es inestable con respecto a la forma roja idéntica al mineral cinabrio y se transforma en ella cuando se calienta o digiere con polisulfuros alcalinos o cloruro mercurioso.

El *fluoruro mercúrico* es esencialmente iónico y cristaliza con estructura tipo fluorita; como cabría esperar de un compuesto iónico que es la sal de un ácido débil y una base muy débil, se descompone casi completamente incluso en agua fría.

En agudo contraste con el fluoruro, los haluros restantes muestran un carácter covalente marcado. El *cloruro mercúrico* cristaliza en una red esencialmente molecular. En comparación con el compuesto iónico HgF_2, los haluros restantes poseen puntos de fusión y ebullición muy bajos, como por ejemplo, $HgCl_2$, pf 280° C. También muestran una solubilidad acentuada en muchos disolventes orgánicos. En solución acuosa, estos compuestos existen casi exclusivamente en forma de moléculas HgX_2 (~ 99%) pero tiene lugar alguna hidrólisis, siendo el equilibrio principal el del ejemplo siguiente,

$$HgCl_2 + H_2O \rightleftharpoons Hg(OH)Cl + H^+ + Cl^-$$

Oxosales mercúricas. Los nitratos, sulfatos y percloratos están entre las sales mercúricas que son esencialmente iónicas y, por tanto, presentan una alta disociación en solución acuosa. Puesto que el hidróxido mercúrico es muy débil, las soluciones acuosas de aquellas sales tienden a hidrolizarse en gran extensión, por lo que se deben acidificar para permanecer estables.

En las soluciones acuosas de $Hg(NO_3)_2$, las especies principales son $Hg(NO_3)_2$, $NgNO_3^+$ y Hg^{2+}, pero a altas concentraciones de nitrato se forman los aniones complejos $[Hg(NO_3)_{3,4}]^{-,2-}$.

Los *carbosilatos mercúricos,* en especial el acetato y el trifluoroacetato, son de gran importancia por su utilidad para el ataque de hidrocarburos no saturados (sección 29-6). Se obtienen por cristalización de una solución de HgO en el ácido en caliente. La utilidad del trifluoroacetato aumenta por ser este compuesto soluble también en benceno, acetona y tetrahidrofurano, mientras que el acetato es soluble en agua y alcoholes.

Los iones mercúricos catalizan algunas reacciones de compuestos complejos, como por ejemplo, la hidrólisis del $[Cr(NH_3)_5X]^{2+}$. Se cree que están implicados estados de transición de tipo puente, como por ejemplo,

$$[(H_2O)_5CrCl]^{2+} + Hg^{2+} = [(H_2O)_5Cr—Cl—Hg]^{4+}$$

Complejos mercúricos. El ion Hg^{2+} forma muchos complejos fuertes. Los números de coordinación característicos y disposiciones estereoquímicas son coordinación dos, *lineal* y coordinación cuatro, *tetraédrica.* La coordinación octaédrica es menos frecuente; se conocen también algunos complejos tri -y pentacoordinados. Parece existir un considerable carácter covalente en los enlaces mercurio-ligando, en especial en los complejos bicoordinados.

En adición a los iones complejos de tipo haluro o pseudohaluro tales como $[HgCl_4]^{2-}$ o $[Hg(CN)_4]^{2-}$ existen especies catiónicas como $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$ y $[HHG\ en_3]^{2+}$.

También existen algunos complejos nuevos en los que los grupos –Hg– o –HgX– están unidos a un metal de transición. Algunos de estos

compuestos pueden obtenerse por reacción del $HgCl_2$ con aniones carbonilato (sección 28-9), por ejemplo,

$$2Na^+Co(CO)_4^- + HgCl_2 = 2NaCl + (CO)_4Co—Hg—Co(CO)_4$$

Cuestionario

A

1. Escribir las estructuras electrónicas del Zn, Cd y Hg y explicar su posición en la tabla periódica.
2. Comparar las características principales de las químicas del Zn y Cd con la del Mg.
3. Describir las propiedades del mercurio elemental.
4. Escribir las ecuaciones correspondientes a la acción sobre el Zn de *a*) HCl 3M y *b*) KOH 3M.
5. Describir la interacción del Hg con el O_2 y las propiedades del HgO.
6. ¿Qué es una amalgama? Dar dos ejemplos. ¿Cuál es su aplicación?
7. ¿Cuál es la estructura de los iones monovalentes de Zn, Cd y Hg?
8. ¿Qué se entiende por el término desproporcionación? ¿Qué factores alteran la facilidad de desproporcionación del Hg^I?
9. ¿Por qué no existen el óxido, hidróxido o sulfuro de Hg^I?
10. Dibujar las estructuras de a) rutilo, b) fluorita y c) blenda de zinc.
11. ¿Cuál es la naturaleza del $HgCl_2$ en estado sólido y en solución acuosa?

B

1. Sugerir en términos termodinámicos la razón por la que el signo de ΔG para la reacción $\frac{1}{2}O_2(g) + Hg(l) = HgO(s)$, cambia desde − a + a unos 400° C.
2. ¿Por qué resulta que cuando se oxida Hg con un exceso de oxidante sólo se forma Hg^{II}, mientras que cuando el Hg está en exceso sólo se forma Hg^I?
3. ¿Mediante qué métodos puede demostrarse que el ion mercurioso es Hg_2^{2+} en *solución*?
4. ¿Cuál es la estructura probable del compuesto $Zn_4O(CO_2CH_3)_6$? ¿Por qué se hidroliza rápidamente a diferencia de su análogo de Be?
5. Los ditiocarbamatos de Zn y Cd, $[M(S_2CNR_2)_2]_2$, son diméricos. Dibujar una estructura plausible.

Capítulo 22
Guía de estudio

Lecturas complementarias

Roberts, H. L., "The Chemistry of Mercury", *Adv. Inorg, Chem. Radiochem., 11,* 309 (1968).

3

Elementos de transición

23

introducción a los elementos de transición; teoría del campo de ligandos

23-1 Introducción

Como se observó en la sección 8-12, a menudo los elementos de transición se definen como aquellos que, *en estado elemental,* poseen capas *d* o *f* parcialmente llenas. No obstante, consideraremos también desde una perspectiva práctica como elementos de transición a todos aquellos que poseen capas *d* o *f* parcialmente llenas en cualquiera de sus compuestos importantes. De esta manera, se incluyen los metales preciosos, Cu, Ag y Au.

Los elementos de transición son todos metales; en su mayoría, bastante duros y buenos conductores del calor y la electricidad. Debido a sus capas electrónicas parcialmente llenas, forman muchos compuestos coloreados y paramagnéticos.

En esta parte del libro los trataremos en detalle, comenzando con una descripción de sus estructuras electrónicas, espectros, propiedades magnéticas y otros temas relacionados. Más tarde se tratarán los elementos del bloque *d* y, a continuación, los lantánidos y los actínidos. Sería recomendable que el estudiante repase la sección 8-12 antes de continuar adelante.

23-2 Teoría del campo de ligandos

El término "teoría del campo de ligandos" se refiere a la totalidad del aparato teórico que se emplea para comprender el enlace y las propiedades electrónicas asociadas (magnéticas, espectroscópicas, etc.) de los complejos y restantes compuestos formados por los elementos de transición.

Si se compara el enlace en los compuestos de metales de transición con el existente en los compuestos de elementos de los grupos principales, no se observan diferencias fundamentales. Todas las formas usuales de la teoría de valencia que se aplican a los elementos de los grupos principales, pueden aplicarse con éxito a los elementos de transición. En general, cuando se aplica el método de orbitales moleculares a los compuestos de

metales de transición, se obtienen resultados mucho más útiles y válidos mientras más alto sea el nivel de aproximación, lo mismo que ocurría en todos los casos restantes.

No obstante, el estudio de las estructuras electrónicas de los compuestos de metales de transición establece dos hechos independientes de la teoría de la valencia. Una es la presencia de capas *d* y *f* parcialmente llenas, lo que conduce a observaciones experimentales que no resultan posibles en la mayoría de los casos restantes: paramagnetismo, espectros de absorción visible y variaciones irregulares aparentes en las propiedades termodinámicas y estructurales. La segunda es la existencia de una aproximación imperfecta pero efectiva, denominada "*teoría del campo cristalino*" que proporciona un método simple y efectivo para comprender y correlacionar todas aquellas propiedades que surgen fundamentalmente de la presencia de capas parcialmente llenas.

La teoría del campo del cristal ha suministrado un medio para determinar, mediante consideraciones electrostáticas simples, de qué manera resultan afectadas las energías de los orbitales del ion metálico por la serie de átomos o ligandos que lo rodean. Dicha teoría funciona mejor cuando la simetría es alta pero, con un esfuerzo adicional, puede aplicarse de manera más general. La teoría del campo cristalino es un *modelo* y no una descripción realista de las fuerzas que actúan realmente. Sin embargo, por su simplicidad y conveniencia ha merecido ocupar un lugar en la "caja de herramientas" del químico.

En las secciones que siguen inmediatamente se describe e indica la teoría del campo cristalino. Más adelante se perfila el método más completo de orbitales moleculares, analizando después las propiedades electrónicas de los complejos de metales de transición en términos de las "escisiones orbitales", con lo que la teoría del campo del cristal nos capacita para realizar nuestro trabajo con relativa facilidad.

Restringiremos por completo nuestra atención a los elementos del bloque *d*, concentrándonos principalmente en los de la serie 3*d*, caso en el que la teoría del campo cristalino da mejores resultados. Las escisiones de los orbitales *f* son tan pequeñas que carecen de importancia química.

23-3
La teoría del campo cristalino

Consideremos un ion metálico, M^{m+}, situado en el centro de una serie octaédrica de cargas puntuales, como muestra la *figura 23-1.* Supongamos que este ion metálico posee un único electrón *d* externo a los niveles completos; ese ion podría ser Ti^{3+}, V^{4+}, etc. En el ion libre, este electrón tendría una probabilidad igual de situarse en cualquiera de los cinco orbitales *d,* puesto que todos son equivalentes. Ahora, sin embargo, no lo son. Algunos se concentran en regiones del espacio más próximas que otras a los iones negativos, con lo que el electrón, obviamente, preferirá ocupar el orbital (u orbitales) en el que pueda permanecer tan lejos como sea posible de las cargas negativas. Recordando las formas de los orbitales *d*

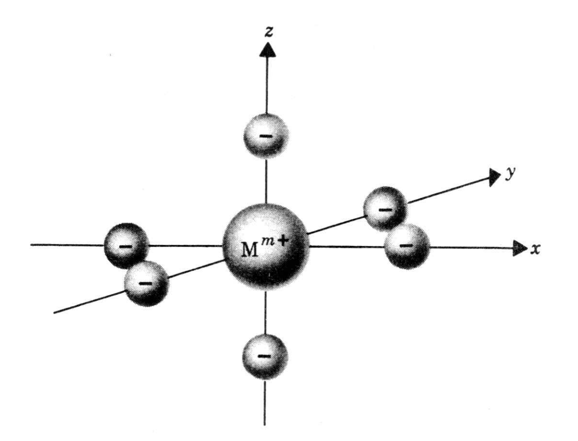


Figura 23-1 *Esquema que muestra seis cargas negativas dispuestas octaédricamente alrededor del ion central* M^{m+} *con una serie de ejes cartesianos de referencia.*

(*figura 2-3*) y comparándolas con la *figura 23-1,* se observa que los dos orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ tienen sus lóbulos muy concentrados en la vecindad de las cargas, mientras que los orbitales d_{xy}, d_{yz} y d_{zx} proyectan sus lóbulos entre las cargas. La *figura 23-2* muestra lo anterior. Puede verse también que existe la misma probabilidad de que el electrón se coloque en cualquiera de los tres orbitales del último grupo, es decir, d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}; estos tres orbitales poseen entornos completamente equivalentes en el

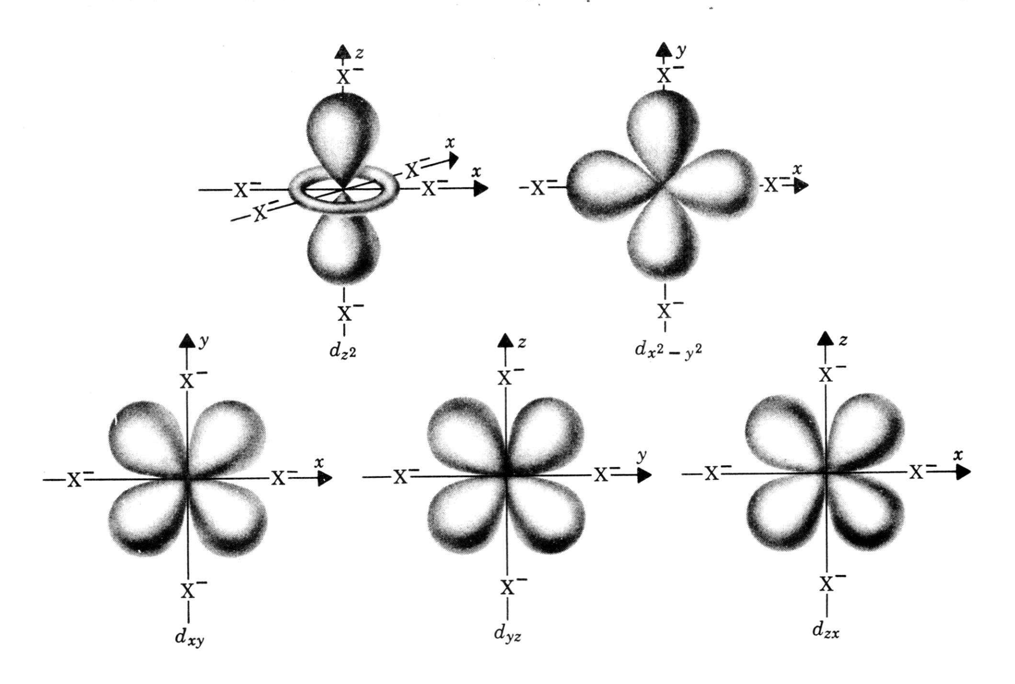


Figura 23-2·*Esquemas que muestran la distribución de la densidad electrónica en los cinco orbitales d con respecto a una serie de seis cargas negativas dispuestas octaédricamente (véase figura 23-1)*

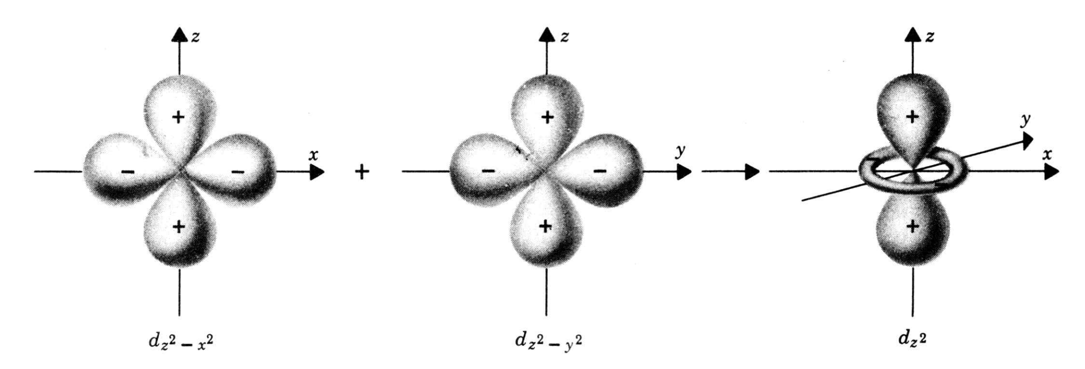


Figura 23-3 *Esquemas de los orbitales $d_{z^2-y^2}$ y $d_{z^2-y^2}$ que se combinan usualmente para formar el orbital d_{z^2}.*

complejo octaédrico. Los dos orbitales relativamente desfavorables, d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ también son equivalentes, lo que no resulta evidente de la observación de la *figura 23-2;* no obstante, la *figura 23-3* muestra la causa de dicha equivalencia. Como ya se indicó, el orbital d_{z^2} puede resolverse en una combinación lineal de dos orbitales, $d_{z^2-x^2}$ y $d_{z^2-y^2}$, cada uno de los cuales es obviamente equivalente al orbital $d_{x^2-y^2}$. Debe insistirse sin embargo en el hecho de que estos dos orbitales no existen por separado y que la resolución de esta manera del orbital d_{z^2} es tan sólo un recurso para convencer *gráficamente* al lector de que dicho orbital es quivalente al $d_{x^2-y^2}$ en relación con la distribución octaédrica de cargas.

Por tanto, en un entorno octaédrico de seis cargas negativas, el ion metálico posee ahora dos tipos de orbitales *d:* tres de una clase, equivalentes entre sí y denominados t_{2g} y dos de otra, también equivalentes y denominados e_g; además los orbitales e_g son de energía más alta que los t_{2g}. Estos resultados se pueden representar en un diagrama de niveles de energía como el que se muestra en la *figura 23-4a.*

Como se observa en la *figura 23-4a,* se ha designado como Δ_0 a la diferencia de energía entre los orbitales e_g y t_{2g}, siendo 0 el subíndice establecido para un entorno octaédrico. A continuación se explicará la característica adicional de la *figura 23-4a,* es decir, la indicación de que los niveles e_g están situados $\frac{3}{5}$ Δ_0 por encima de la energía de los orbitales *d,* cuando éstos se encuentran aún degenerados, mientras que los niveles t_{2g} se sitúan $\frac{2}{5}$ Δ_0 por debajo de dicho nivel de energía. Supongamos que un catión que posee diez electrones *d,* dos en cada uno de los orbitales *d,* se sitúa en primer lugar en el centro de una esfera hueca cuyo radio es igual a la distancia internuclear M-X; y que la carga total de los 6_e se dispersa uniformemente sobre toda la esfera. En este entorno esféricamente simétrico los orbitales *d* están todavía cinco veces degenerados.* La energía total del sistema, es decir, el ion metálico y la esfera cargada, posee un valor definido. Supongamos ahora que la carga total de la esfera se concentra en seis cargas puntuales discretas, cada una de ellas de magnitud *e,* y situadas en los vértices de un octaedro, pero todavía sobre la superficie de la esfera. Esta simple redistribución de la carga negativa sobre la superficie de

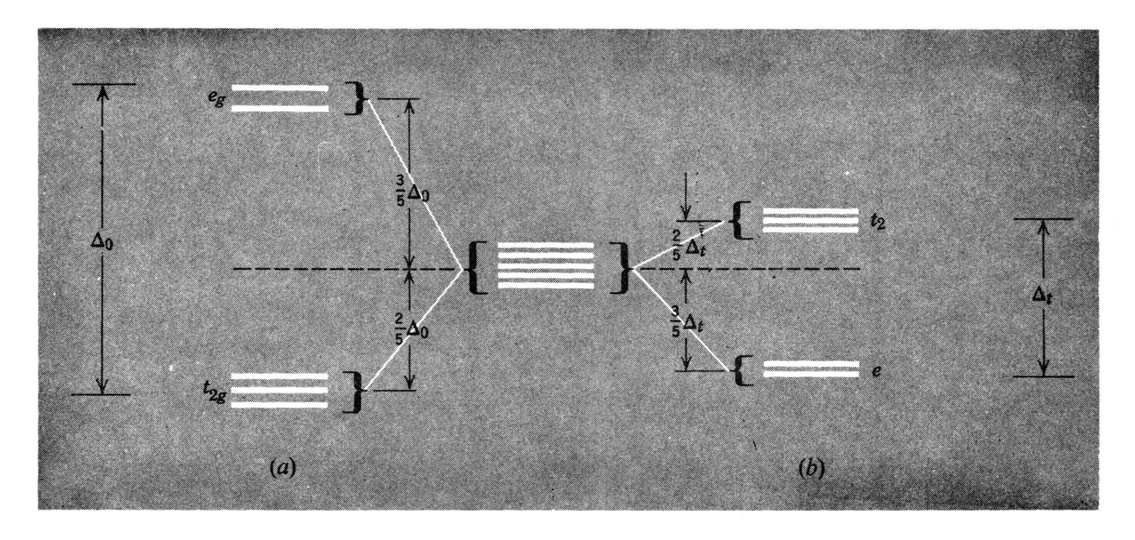


Figura 23-4 *Diagramas de niveles de energía que muestran la escisión de una serie de orbitales d por campos cristalinos electrostáticos octaédricos y tetraédricos. (a) Complejo octaédrico. (b) Complejo tetraédrico.*

la esfera no puede alterar la energía total del sistema, teniendo en cuenta que el ion metálico consta por completo de niveles electrónicos esféricamente simétricos; y, sin embargo, ya se ha visto que como resultado de esta redistribución, los electrones de los orbitales e_g poseen ahora energías mayores que los de orbitales t_{2g}. En consecuencia, debe ocurrir que el aumento total de energía de los cuatro electrones e_g iguale a la disminución total de energía de los seis electrones t_{2g}. Esto implica, por lo tanto, que la elevación de energía de los orbitales e_g es igual a 6/4 veces la caída de energía de los orbitales t_{2g}, lo que equivale a la razón ya considerada 3/5:2/5.

Este modelo de escisión en el que la suma algebraica de los cambios de energía de todos los orbitales es cero, se dice que "conserva el centro de gravedad" de la serie de niveles. Esta regla del centro de gravedad es bastante general para cualquier modelo de escisión, siempre que las fuerzas sean puramente electrostáticas y que la serie de niveles que se desdoblan sea de energía bastante distinta a las de otras series con las que pudieran interaccionar.

Mediante una línea análoga de razonamiento puede demostrarse que el campo electrostático producido por cuatro cargas que rodean a un ion y situadas en los vértices de un tetraedro hace que la capa *d* se desdoble del modo que se muestra en la *figura 23-4b*. En este caso, los orbitales d_{xy}, d_{yz} y d_{zx} son menos estables que los d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$, hecho que puede apreciarse cualitativamente si se consideran las propiedades espaciales de los orbitales *d* con respecto al ordenamiento tetraédrico de cuatro cargas negativas, como se ha representado en la *figura 23-5*. Si el catión, los

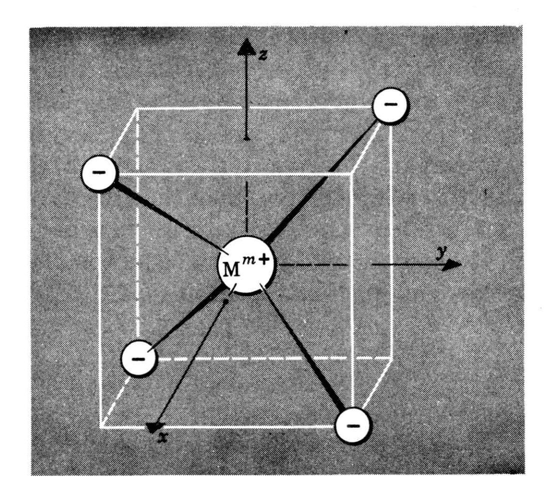


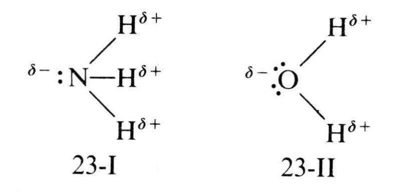
Figura 23-5 *Esquema que muestra la disposición tetraédrica de cuatro cargas negativas alrededor de un catión* M^{m+} *con respecto a los ejes coordenados, que puede utilizarse en la identificación de los orbitales d.*

aniones, y las distancias catión-anión son las mismas en ambos casos octaédrico y tetraédrico, puede observarse que

$$\Delta_t = \tfrac{4}{9}\,\Delta_0$$

En otras palabras, si los factores restantes permanecen prácticamente iguales, la escisión del campo del cristal en un complejo tetraédrico será aproximadamente la mitad de la magnitud de la del complejo octaédrico.

Los resultados anteriores se han deducido partiendo de la suposición de que los ligandos iónicos como F^-, Cl^- o CN^- pueden representarse por cargas puntuales negativas. Sin embargo, los ligandos neutros son dipolares, (ej., 23-I y 23-II) por lo que se aproximan al ion metálico por sus polos



negativos. De hecho, esos ligandos se polarizan posteriormente en el campo del ión metálico positivo. Así, en un complejo tal como una hexamina, el ión metálico está rodeado por seis dipolos que colocan más cerca de aquél sus terminaciones negativas; esta disposición produce los mismos efectos generales sobre los orbitales *d* que la de seis aniones, de manera que la totalidad de los resultados anteriores es válida para complejos que contienen ligandos neutros dipolares.

A continuación consideraremos el modelo de escisión de orbitales *d* en complejos octaédricos distorsionados tetragonalmente y en complejos planos. Comenzaremos con un complejo octaédrico, MX_6, del que separaremos lentamente dos ligandos *trans* situados sobre el eje *z*. Tan pronto como la distancia desde M^{m+} a estos dos ligandos se haga mayor que la

distancia a los otros cuatro, surgirán nuevas diferencias de energía entre los orbitales *d*. En primer término desaparece la degeneración de los orbitales e_g, de manera que el orbital d_{z^2} se hace más estable que el $d_{z^2-y^2}$. Esto ocurre porque los ligandos situados sobre el eje *z* ejercen un efecto de repulsión mucho más directo sobre el electrón d_{z^2} que sobre el $d_{x^2-y^2}$. Al mismo tiempo se cancela la degeneración ternaria de los orbitales t_{2g}. Cuando se retiran mucho los ligandos situados sobre el eje *z*, los orbitales d_{yz} y d_{zx} continúan siendo equivalentes entre sí, pero se hacen más estables que el orbital d_{xy} puesto que sus distribuciones espaciales los hace más sensibles a las cargas situadas sobre el eje *z* que lo es el orbital d_{xy}. El diagrama de niveles de energía que se presentan en la *figura 23-6* corresponde por tanto a una pequeña distorsión tetragonal del tipo considerado. Es evidente que para el tipo opuesto de distorsión tetragonal, es decir, aquella en la que los dos ligandos *trans* se sitúan más cerca del metal que los otros cuatro, se invertirán las energías relativas de los componentes escindidos.

Como muestra la *figura 23-6*, es *posible* en general que la distorsión tetragonal llegue a ser tan grande que el orbital d_{z^2} se sitúe eventualmente por debajo del orbital d_{xy}. El que esto ocurra de hecho para cualquier caso particular, incluso cuando los dos ligandos *trans* estén completamente separados, de modo que lleguemos al caso límite de un complejo tetra coordinado cuadrado, depende de las propiedades cuantitativas del ion metálico y de los ligandos implicados. Cálculos semicuantitativos realizados con parámetros apropiados para complejos cuadrados de Co^{II}, Ni^{II} y Cu^{II} conducen al diagrama de niveles de energía que aparece en la *figura 23-7*,

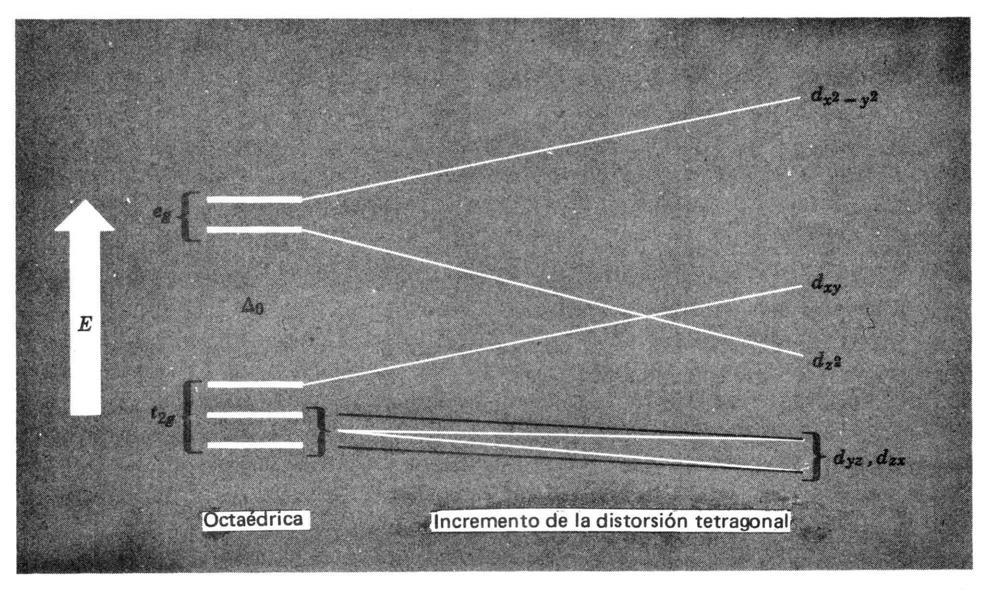
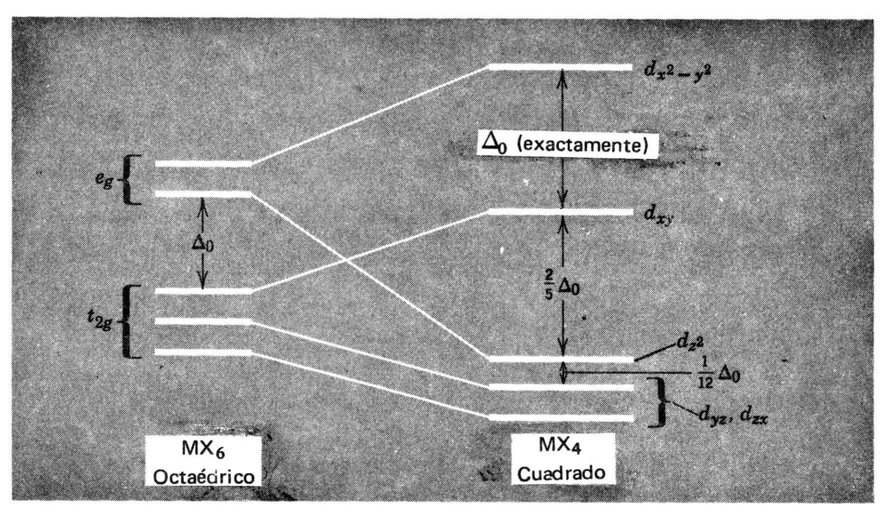


Figura 23-6 *Diagrama de niveles de energía que muestra la escisión posterior de los orbitales d que se produce cuando un entorno octaédrico de ligandos se distorsiona progresivamente por el alejamiento de dos ligandos trans, concretamente los situados sobre el eje z.*

en el que el orbital d_{z^2} se ha situado tan por debajo del d_{xy} que resulta casi tan estable como el par (d_{yz}, d_{zx}). Como indica la *figura 23-6,* el nivel d_{z^2} puede descender incluso por debajo de los (d_{xz}, d_{yz}) y, de hecho, los resultados experimentales sugieren que esto ocurre en algunos casos (ej., $PtCl_4{}^{2-}$).



M = Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}

Figura 23-7 *Diagrama aproximado de niveles de energía correspondientes a complejos octaédricos y planos cuadrados de algunos iones metálicos de la primera serie de transición.*

23-4
Otras formas de la teoría del campo de ligandos

La teoría electrostática del campo cristalino es el modelo más simple que puede explicar el hecho de que los orbitales *d* se escindan en subseries bajo entornos de ligandos. Se trata, por supuesto, de un modelo no realista en ciertos aspectos bajo el punto de vista físico; y resulta también incompleto como tratamiento del enlace metal-ligando puesto que sólo se relaciona con los orbitales *d.* Es posible estudiar las estructuras electrónicas de los complejos desde el punto de vista de la teoría de orbitales moleculares, tratamiento que resulta más general y completo y potencialmente más seguro y que incluye el modelo del campo cristalino como caso especial.

Consideremos primero un complejo octaédrico MX_6 en el que el ligando X sólo tenga un orbital sigma dirigido hacia el átomo metálico y carezca de orbitales π. Los seis orbitales σ, σ_x, σ_{-x}, $\sigma_y \ldots \sigma_{-z}$, pueden mezclarse, mediante combinaciones apropiadas de signos, de seis modos distintos, cada uno de los cuales es capaz de traslaparse con uno y sólo uno de los seis orbitales del metal, d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$, *s*, p_x, p_y, y p_z, como

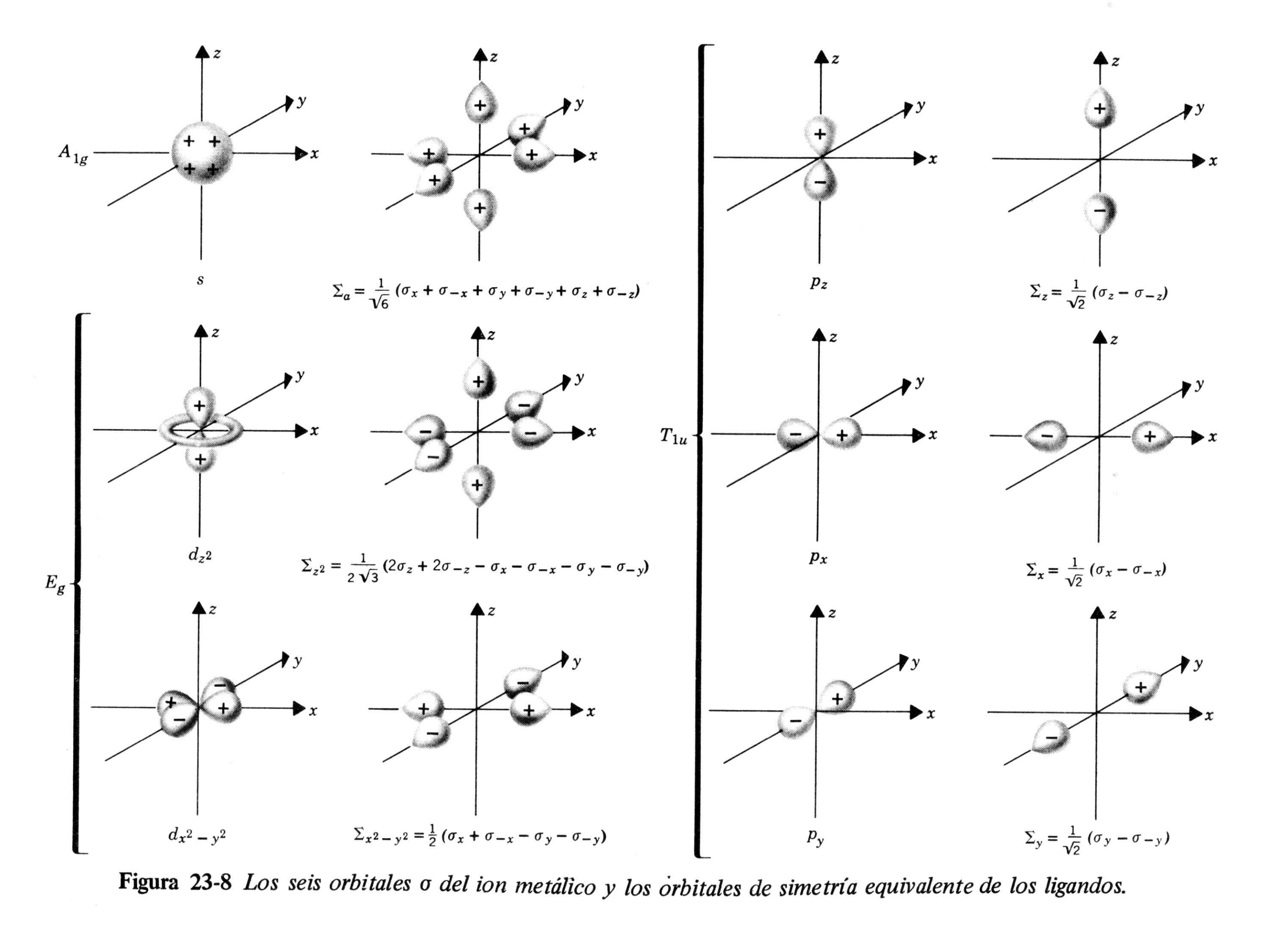


Figura 23-8 *Los seis orbitales σ del ion metálico y los orbitales de simetría equivalente de los ligandos.*

muestra la *figura 23-8.* Cada uno de estos traslapamientos da lugar a la formación de un orbital molecular enlazante y otro antienlazante, de acuerdo con los principios generales de la teoría OM descrita en el capítulo 3. Puesto que los tres orbitales *d,* d_{xy}, d_{yz} y d_{zx} no se traslapan de manera neta con ninguno de los orbitales σ del ligando, permanecen inalterables y se les designa como serie t_{2g}. La *figura 23-9* reproduce un diagrama de niveles de energía que muestra los resultados de estas interacciones σ.

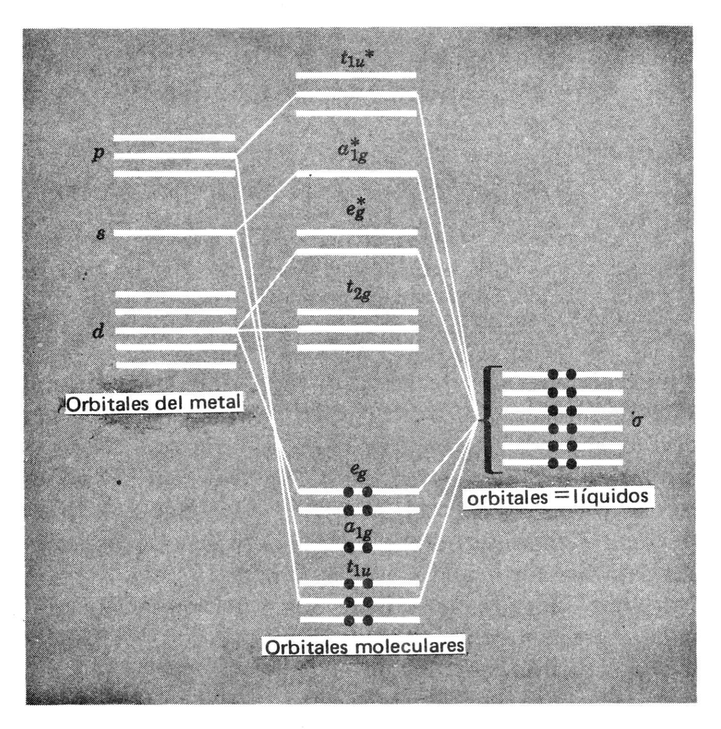


Figura 23-9 ***Diagrama de niveles de energía de orbitales moleculares de un complejo octaédrico*** MX_6 ***en el que el átomo ligando,*** X, ***no tiene orbitales*** π.

Los tres OM (enlazantes o antienlazantes) que se forman a partir de los orbitales *p* poseen la misma energía (son degenerados) y se denominan t_{1u} (o t_{1u}^*). De forma similar, los dos OM que forman los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ son degenerados y se denominan e_g (o e_g^*). Los orbitales *s* forman OM llamados a_{1g} o a_{1g}^*. Si cada orbital σ del ligando contenía originalmente un par electrónico (única situación de interés práctico), estos seis pares electrónicos se encontrarán entonces en los seis orbitales enlazantes σ del complejo ($3t_{1u}$, $2e_g$, a_{1g}) como se muestra en la *figura 23-9.*

Es evidente que el estudio de OM ha conducido a un resultado que cualitativamente es el mismo que el de la teoría del campo cristalino con respecto a los orbitales *d* del metal: éstos se desdoblan en una serie de dos, e_g^*, y en otra de tres orbitales, t_{2g}, teniendo la primera una energía mayor que la última serie. El esquema OM también muestra explícitamente el modo en que se origina la energía principal de enlace del complejo,

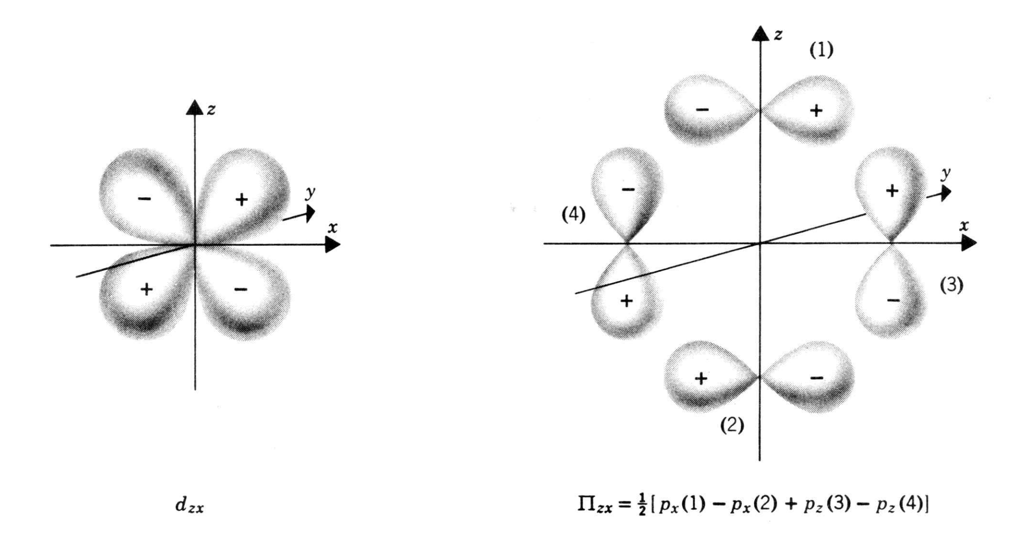


Figura 23-10 *A la derecha se muestra el orbital formado a partir de los orbitales p de los ligandos, que tiene la simetría apropiada para producir una interacción óptima con el orbital* d_{zx} *del ion metálico que se muestra a la izquierda. Existen orbitales de simetría completamente análoga* π_{xy} *y* π_{yz}*, que se relacionan de un modo similar con los orbitales* d_{xy} *y* d_{yz} *del ion metálico.*

mediante la formación de seis enlaces de 2 electrones. La diferencia principal entre los resultados del campo del cristal y de OM radica en que los orbitales e_g^* que se obtienen por el tratamiento OM *no son orbitales d puros del metal.*

El tratamiento OM puede generalizarse suponiendo que los átomos del ligando posean también orbitales π que puedan traslaparse con los d_{xy}, d_{yz} y d_{xz}, como muestra la *figura 23-10* para el caso del orbital d_{zx}. En tal caso existirán ahora dos series de orbitales moleculares t_{2g} en vez de una sola compuesta de orbitales *d* puros. Las posiciones de estas series de orbitales, t_{2g} y t_{2g}^*, en el diagrama de niveles de energía OM son muy variables, dependiendo de la naturaleza de los orbitales π del ligando. Un caso de importancia bastante general se presenta cuando los orbitales π del ligando están vacíos y son de energía mayor que los *d* metálicos. Entre los ligandos que dan lugar a esta situación se encuentran (1) las fosfinas, en las que los orbitales π vacíos son orbitales 3*d* del fósforo, y (2) CN^- y CO, en los que los orbitales π vacíos son los $p\pi^*$ antienlazantes.

La interacción de los orbitales π de alta energía del ligando con los t_{2g} metálicos da como resultado el descenso energético de estos últimos, incrementándose así la separación entre los orbitales t_{2g} y e_g^*, como muestra la *figura 23-11.*

Desde el punto de vista de orbitales moleculares, hemos observado primero que la escisión de los "orbitales *d*" metálicos en un campo de ligandos le afectan determinados factores y, a continuación, que los "orbitales *d*" de la teoría del campo del cristal en realidad no son orbitales *d* puros. Sin embargo, conviene puntualizar que a pesar de esto, el modelo

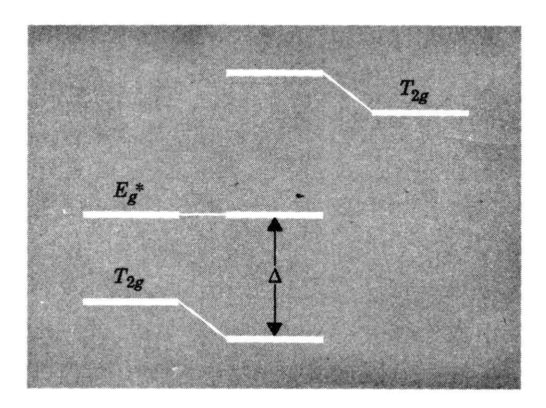


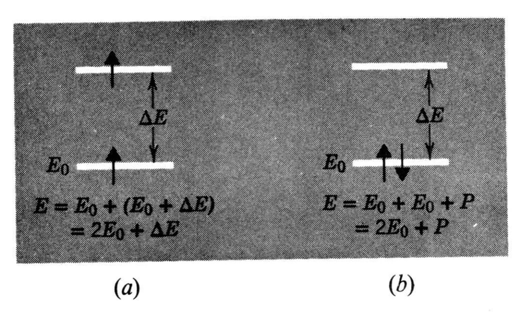
Figura 23-11 *Diagramas de niveles de energía que muestran el modo en que afectan las interacciones π al valor de Δ, cuando los ligandos tienen orbitales π de energía mayor que los orbitales t_{2g} del metal.*

simple del campo cristalino es un medio de trabajo cualitativo y útil. En la práctica no intentaremos realizar predicciones cuantitativas; es decir, no calcularemos Δ_O o Δ_t o cualquier otra escisión orbital, desde esta teoría, sino que deduciremos estos parámetros a partir de los espectros electrónicos; y sólo emplearemos las características cualitativas de los modelos de escisión de orbitales *d*, de acuerdo con la teoría del campo cristalino.

23-5
Propiedades magnéticas de los complejos de metales de transición

Una de las aplicaciones más útiles de la teoría del campo de ligandos —en su forma electrostática (campo cristalino) simple o en otra más sofisticada— es la de comprender y correlacionar las propiedades magnéticas de los complejos de metales de transición. Esto es importante porque, cuando se interpretan adecuadamente, las propiedades magnéticas de estos compuestos son muy útiles para identificarlos y caracterizarlos.

La cuestión más importante que debemos plantearnos en relación con cualquier ion paramagnético es la siguiente: ¿Cuántos electrones desapareados están presentes? Ya sabemos en este punto que esta cuestión puede manejarse en términos de las escisiones orbitales descritas en las secciones precedentes. Hemos observado asimismo (sección 2-6) que, de acuerdo con la primera regla de Hund, si un grupo de *n* o menos electrones (por ejemplo *n'*) ocupan una serie de *n* orbitales degenerados, aquellos se distribuirán entre los orbitales originándose *n'* spines desapareados. Esto es cierto ya que el apareamiento de electrones es un proceso desfavorable; es decir, debe gastarse energía para que ocurra. Si dos electrones no solamente tienen sus spines apareados, sino que además se sitúan en el mismo orbital, existe una contribución energética desfavorable posterior debido al aumento de repulsión electrostática entre los electrones que son forzados a ocupar las mismas regiones del espacio. Supongamos ahora que en la misma molécula hipotética existen dos orbitales separados por una energía



(*a*) (*b*)

Figura 23-12 *Sistema hipotético de dos orbitales en los que se indican las dos distribuciones posibles de dos electrones y las energías totales resultantes.*

ΔE y que dichos orbitales están ocupados por dos electrones. De acuerdo con la *figura 23-12* observamos que cuando se sitúa un electrón en cada orbital, sus spines permanecerán desacoplados y su energía combinada será ($2E_o + \Delta E$). Si se sitúan ambos en el orbital de menor energía, sus spines tendrán que acoplarse para satisfacer el principio de exclusión y la energía total será ($2E_o + P$), siendo P la energía requerida para que dos electrones se apareen en el mismo orbital. Por lo tanto, el que este sistema adopte una distribución *a*) o *b*) en su estado fundamental, dependerá de que ΔE sea mayor o menor que P.

Complejos octaédricos. Empleando el diagrama de escisión de orbitales *d* previamente deducido, podemos aplicar un argumento del tipo anterior a los complejos octaédricos. Como indica la *figura 23-13,* podemos colocar uno, dos o tres electrones en los orbitales *d* sin que existan posibles dudas sobre el modo de ocupación de estos orbitales. Evidentemente ocuparán los orbitales t_{2g} más estables, con todos sus spines paralelos, hecho que ocurrirá con independencia de la fuerza del campo del cristal medida por la magnitud Δ_o. Además, en el caso de iones con ocho, nueve y diez electrones *d,* sólo existirá una manera posible de ocupar los orbitales, de modo que se obtenga la mínima energía (véase la *figura 23-13*). En cada una de las configuraciones restantes, d^4, d^5, d^6 y d^7, existen dos posibilidades, por lo que el conocimiento de la que representa el estado fundamental sólo depende de la comparación de los valores de Δ_o y *P,* es decir, de la energía media de apareamiento. En la *figura 23-14* se representan las dos configuraciones en cada caso y las expresiones simples de sus energías. Aquellas configuraciones que contienen el número máximo de electrones desapareados se denominan de *spin alto* y las que poseen un número mínimo de electrones desapareados se llaman de *spin bajo* o de *spin apareado.* Para dichas configuraciones puede emplearse una nomenclatura similar a la utilizada para las configuraciones electrónicas de los átomos libres, es decir, escribiremos cada orbital o serie de orbitales ocupados empleando un superíndice derecho para indicar el número de electrones presentes. Por ejemplo, el estado fundamentai de un ion d^3 en un campo octaédrico es t_{2g}^3; los dos estados posibles para un ion d^5 en un campo octaédrico son t_{2g}^5 y $t_{2g}^3 e_g^2$. Esta notación se

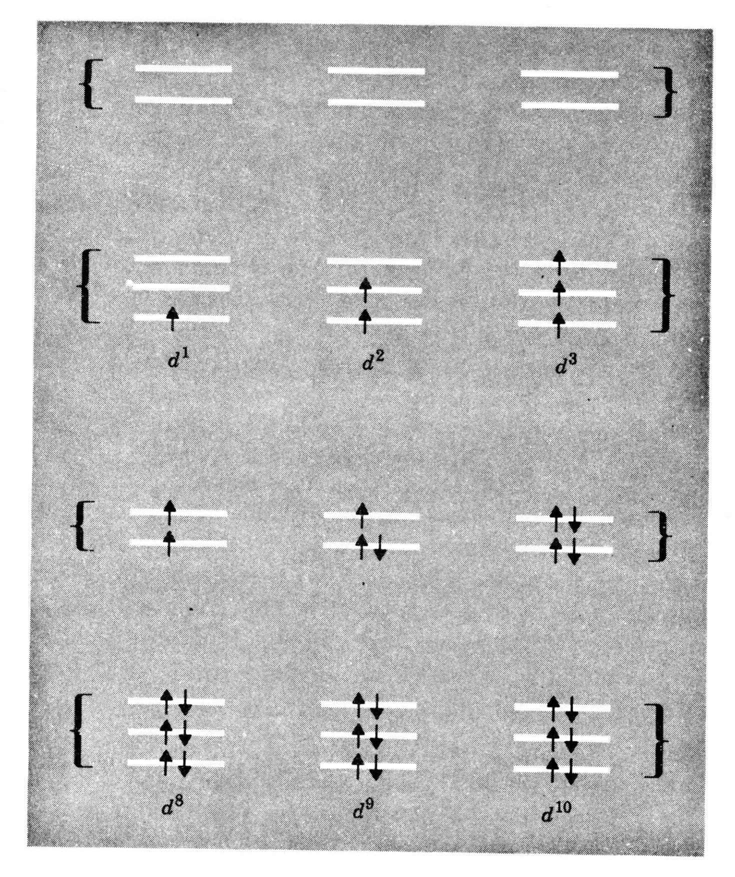


Figura 23-13 *Esquemas que muestran el modo único de ocupación por electrones del estado fundamental para orbitales d en complejos octaédricos cuyas configuraciones d son d^1, d^2, d^3, d^8, d^9 y d^{10}.*

indica además en la *figura 23-14*. Las energías se refieren a la de la configuración no escindida (energía del ion en una capa esférica de la misma carga total) y se calculan sencillamente sumando $-2/5\Delta_0$ para cada electrón t_{2g} + $33/5\Delta_0$ para cada electrón e_g y P para cada par de electrones que ocupan el mismo orbital.

En cada uno de los cuatro casos en que son posibles los estados de alto y de bajo spin y partiendo de las ecuaciones para las energías que se dan en la *figura 23-13*, puede obtenerse la siguiente expresión para la relación entre Δ_o y P, en la que los estados de spin alto y bajo poseen igual energía:

$$\Delta_o = P$$

La relación es la misma en todos los casos y significa que el estado de spin de cualquier ion en un campo electrostatico octaédrico depende simplemente de que la magnitud del campo, medida por la energía de escisión Δ_o, sea mayor o menor que la energía media de apareamiento, P, para el

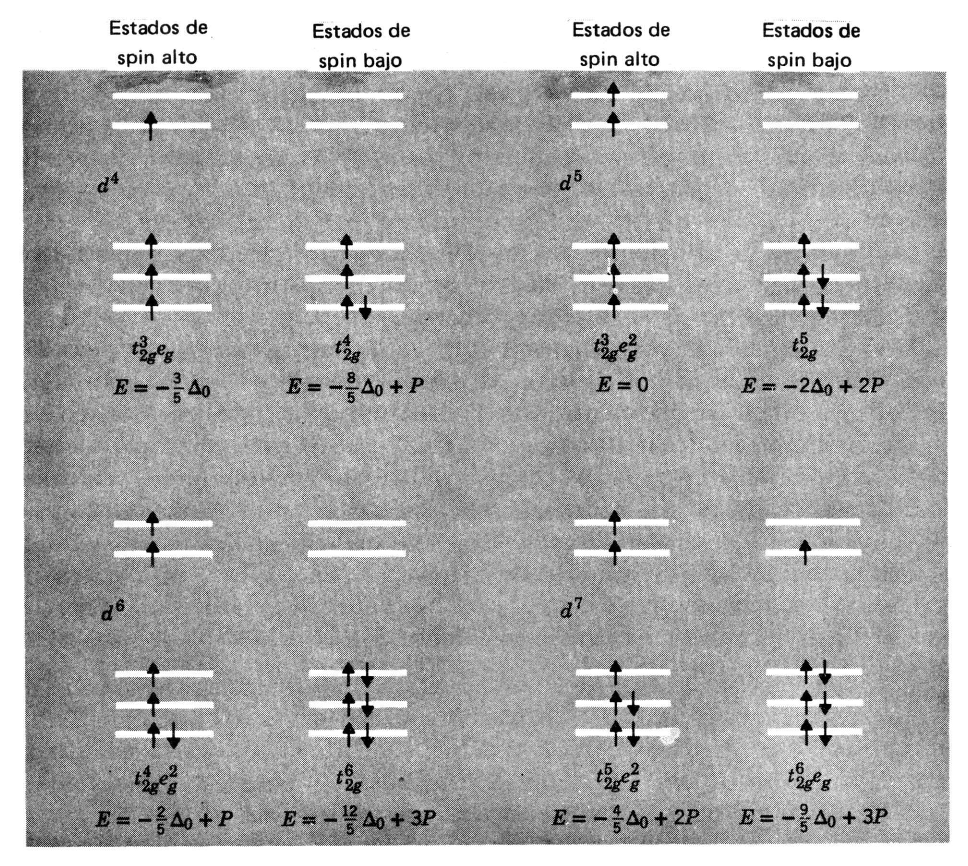


Figura 23-14 *Diagramas que muestran los estados fundamentales posibles de spin alto y bajo para iones* d_4, d^5, d^6, *y* d^7 *en campos cristalinos octaédricos, incluyendo la notación que se emplea para escribir las configuraciones y las expresiones de sus energías, deducidas como se explica en el texto.*

ion particular. Mientras más fuerte sea el campo cristalino en el caso de un ion del tipo d^4, d^5, d^6 o d^7, será más probable que los electrones se acumulen tanto como sea posible en los orbitales más estables, t_{2g}; mientras que en campos cristalinos más débiles, o sea $P > \Delta_o$, los electrones permanecerán dispersos en la serie completa de orbitales *d*, como se encuentran en el ion libre. En los casos de iones de los tipos restantes, d^1, d^2, d^3, d^8, d^9 y d^{10}, el número de electrones desapareados será el mismo que en el ion libre, con independencia de la fuerza del campo cristalino.

A partir de datos espectroscópicos, se han realizado cálculos teóricos aproximados de las energías medias de apareamiento para los iones importantes de la primera serie de transición. En la tabla 23-1 se relacionan estas energías junto con los valores de Δ_o para algunos complejos (deducidos por los métodos que se describen en la próxima sección). Se observa que la teoría desarrollada anteriormente conduce a predicciones correctas en todos los casos. Más adelante veremos que las energías medias de aparea-

miento varían irregularmente desde un ion metálico a otro, del mismo modo que lo hacen los valores de Δ_o para una serie determinada de ligandos. Así, como se muestra en la tabla 23-1, los sistemas d^5 serían excepcionalmente estables en sus estados de spin elevado, mientras que los sistemas d^6 lo serían en sus estados de spin bajo. Estas predicciones están perfectamente de acuerdo con los datos experimentales.

Complejos tetraédricos. Los iones metálicos en campos electrostáticos tetraédricos pueden tratarse por el mismo procedimiento ya expuesto para casos octaédricos. En campos tetraédricos se encuentra que para los casos d^1, d^2, d^7, d^8 y d^9 sólo son posibles estados de spin alto, mientras que para configuraciones d^3, d^4, d^5 y d^6 son posibles en principio los estados de spin bajo y alto. Una vez más, la existencia de estados de spin bajo requiere que $\Delta_t > P$. Puesto que los valores de Δ_t son aproximadamente iguales a la mitad de los de Δ_o, cabe esperar que los complejos tetraédricos de bajo spin de iones de la primera serie de transición con configuraciones d^3, d^4, d^5 y d^6, sean escasos e incluso desconocidos. En efecto, no se ha encontrado ningún compuesto de este tipo.

Complejos octaédricos distorsionados tetragonalmente y complejos cuadrados. Estos dos casos deben considerarse juntos puesto que, como vimos anteriormente, se relacionan uno con otro.

Tabla 23-1 *Escisiones del campo cristalino, Δ_O, y energías medias de apareamiento electrónico, P, de diversos iones de metales de transición (energías en cm^{-1})*

Configuración	*Ión*	*P*	*Ligandos*	Δ_o	*Esperado*	*Observado*
d^4	Cr^{2+}	23,500	$6H_2O$	13,900	Alto	Alto
	Mn^{3+}	28,000	$6H_2O$	21,000	Alto	Alto
d^5	Mn^{2+}	25,500	$6H_2O$	7,800	Alto	Alto
	Fe^{3+}	30,000	$6H_2O$	13,700	Alto	Alto
d^6	Fe^{2+}	17,600	$6H_2O$	10,400	Alto	Alto
			$6CN^-$	33,000	Bajo	Bajo
	Co^{3+}	21,000	$6F^-$	13,000	Alto	Alto
			$6NH_3$	23,000	Bajo	Bajo
d^7	Co^{2+}	22,500	$6H_2O$	9,300	Alto	Alto

Aun cuando el entorno estrictamente octaédrico no permite la existencia de un estado de spin bajo, como el del caso d^8, las distorsiones del octaedro producirán una escisión posterior de los orbitales degenerados que puede ser lo bastante grande como para superar las energías de apareamiento y lograr que los electrones se apareen. Consideremos como ejemplo el del sistema d^8 en un entorno octaédrico que luego sufre una distorsión tetragonal. Como se vio anteriormente (*figura 23-6*), el campo electrostático a lo largo del eje *z* puede disminuir, ya como consecuencia del alejamiento de los dos ligandos situados en dicho eje, hasta distancias

mayores que las que guardan sus todavía vecinos idénticos en el plano *xy*, o bien, porque los dos ligandos *z* sean diferentes, de modo que su contribución al potencial electrostático sea intrínsecamente más pequeña que la de los cuatro ligandos del plano *xy*. Con independencia de su origen, el resultado de una distorsión tetragonal de un campo inicialmente octaédrico es la escisión de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2}. También se ha visto que si la distorsión tetragonal, o sea, la disparidad entre las contribuciones al potencial electrostático de los dos ligandos del eje *z* y los otros cuatro, llega a ser suficientemente grande, el orbital d_{z^2} puede situarse debajo del orbital d_{xy}. En cualquier caso, los dos orbitales *d* menos estables no continúan siendo degenerados sino que están separados por una energía *Q*. El saber ahora si el complejo d^8 distorsionado tetragonalmente tendrá spin alto o bajo dependerá de que la energía de apareamiento, *P*, sea mayor o menor que la energía *Q*. La *figura, 23-15a* muestra la situación en el caso de una distorsión tetragonal "débil", es decir, de aquella en la que el segundo orbital *d* más energético sea todavía el d_{z^2}.

La *figura 23-15b* muestra una posible disposición de los niveles en el caso de un octaedro fuertemente distorsionado en sentido tetragonal, o para el caso extremo de un complejo tetracoordinado cuadrado (compárese con la *figura 23-7*) y la forma de ocupación de bajo spin de estos niveles en un ion d^8. En este caso y debido a la gran separación existente entre los dos orbitales de mayor energía, es imposible lograr la configuración de spin alto, dadas las energías de apareamiento que normalmente se dan para los iones reales d^8, por ejemplo, Ni^{II}, Pd^{II}, Pt^{II} Rh^{I}, Ir^{I} y Au^{III}, por lo que todos los complejos cuadrados de estas especies son diamagnéticos. De la misma manera, en el caso de un complejo cuadrado de un ion d^7, como

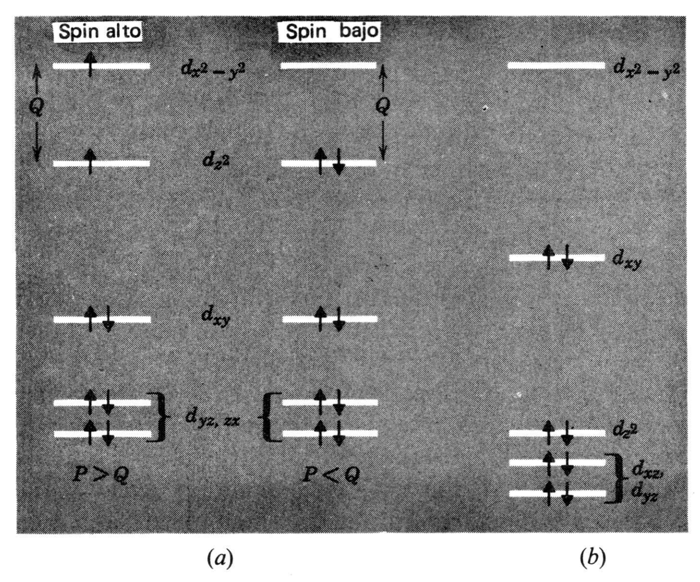


Figura 23-15 *Diagramas de niveles de energía que muestran los estados fundamentales posibles de spin alto y bajo para un sistema* d^8 *(por ejemplo,* Ni^{2+}*) en un campo octaédrico distorsionado tetragonalmente. (a) Distorsión tetragonal débil. (b) Distorsión fuerte o campo plano cuadrado.*

los que a veces forma el Co^{II}, sólo existirá el estado de bajo spin con un electrón desapareado, hecho que está de acuerdo con lo observado.

Otras formas de comportamiento magnético. En esta sección se acaba de indicar que el número de electrones desapareados de un ion metálico de transición en un complejo o en otro compuesto puede entenderse en términos de la escisión de orbitales *d.* En la sección 2-8 se estudió el método experimental para la determinación del número de electrones desapareados, que se basa en la medida de la susceptibilidad magnética de la sustancia. Debemos señalar aquí que deben tenerse en cuenta ciertos factores adicionales para poder relacionar los momentos correspondientes a los compuestos respectivos.

El *diamagnetismo* (que se mencionó brevemente en la sección 2-8), es una propiedad de todas las formas de la materia. Todas las sustancias poseen algunos o todos los electrones dispuestos en capas completas. En dichas capas no existe momento angular neto puesto que los momentos de spin se anulan entre sí, lo mismo que el momento orbital, por lo que no puede obtenerse momento magnético neto. Sin embargo, cuando una sustancia se sitúa en un campo magnético, las capas completas se afectan de tal forma que todos los orbitales se orientan, apareciendo un pequeño momento magnético neto en oposición al campo aplicado. A esto se le denomina diamagnetismo y puesto que el pequeño momento inducido se opone al campo aplicado, la sustancia resulta repelida. En una sustancia que no posea electrones desapareados, ésta será la única respuesta al campo y tenderá a apartarse de la zona de campo más fuerte; a una sustancia de este tipo se le llama diamagnética. La susceptibilidad de una sustancia diamagnética es negativa e independiente de la fuerza del campo y la temperatura.

Es importante tener en cuenta que incluso una sustancia que posea electrones desapareados también tiene diamagnetismo, debido a las capas electrónicas completas que están presentes. Por tanto, la susceptibilidad positiva medida será menor que la originada únicamente por los electrones desapareados, ya que el paramagnetismo se anula parcialmente por el diamagnetismo. Se trata de un efecto pequeño cuyo valor no excede del 10% del paramagnetismo verdadero, pero en un trabajo riguroso debe aplicarse la corrección correspondiente.

El *paramagnetismo* se estudió en la sección 2-8. El paramagnetismo simple ocurre cuando los iones individuales que poseen electrones desapareados están lo bastante alejados como para comportarse de modo independiente entre sí. En consecuencia, se cumple la ley de Curie (ecuación 2-8-1). El momento magnético que se obtiene de esta forma, puede interpretarse directamente en términos del número de electrones desapareados, teniendo en cuenta las pequeñas contribuciones (positivas o negativas) del movimiento orbital.

El *ferromagnetismo* y el *antiferromagnetismo* se presentan en aquellas sustancias en que los átomos o iones paramagnéticos individuales están muy próximos y a cada uno le afecta mucho la orientación de los momentos magnéticos de sus vecinos. En el ferromagnetismo (que se

denomina así porque es un fenómeno muy notable en el hierro metálico), la interacción es de tal clase que hace que todos los momentos tiendan a apuntar en la misma dirección, con lo que se exalta mucho la magnitud de la susceptibilidad de la sustancia si se la compara con la que resultaría si todos los momentos individuales obrasen de manera independiente. El ferromagnetismo aparece generalmente en los metales de transición, así como en algunos de sus compuestos.

El antiferromagnetismo se presenta cuando la naturaleza de la interacción entre iones paramagnéticos vecinos es tal que favorece las orientaciones de sus momentos magnéticos, causando así una anulación parcial de éstos. Las sustancias antiferromagnéticas poseen por lo tanto susceptibilidades magnéticas menores que las esperadas para un ordenamiento de iones magnéticos independientes. Se presenta con bastante frecuencia en sales simples de iones tales como Fe^{3+}, Mn^{2+} y Gd^{3+} que poseen momentos magnéticos intrínsecamente grandes. El acoplamiento antiferromagnético supone interacción mediante aniones situados entre los átomos metálicos de un cristal y desaparece en disoluciones diluidas.

Como muestra la *figura 23-16,* el comportamiento ferro o antiferromagnético produce desviaciones de la ley de Curie. En ambos casos existe una temperatura a la que la dependencia de la susceptibilidad con la temperatura varía bruscamente. Se le llama temperatura de Curie, T_c, y es una propiedad característica de la sustancia. Por encima de T_c, el comportamiento es similar al de la ley de Curie, mientras que por debajo de T_c la susceptibilidad puede crecer (ferromagnetismo) o decrecer (antiferromagnetismo) de una manera bastante distinta a la indicada por dicha ley. A la temperatura de Curie, el efecto de la energía térmica que tiende a disponer al azar las orientaciones de los spines individuales, comienza a dominar respecto al acoplamiento de las interacciones ferro o antiferromagnéticas.

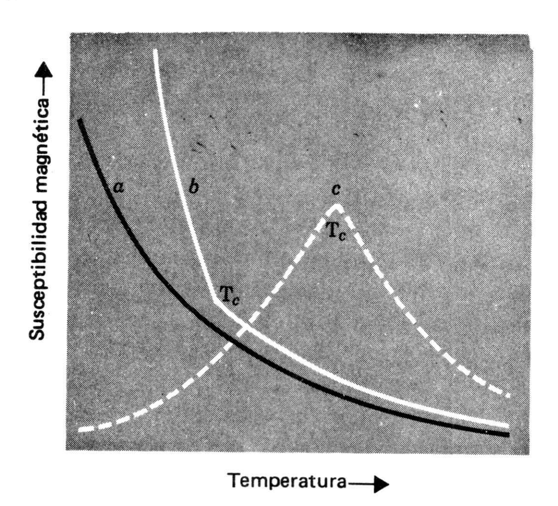


Figura 23-16 *Representaciones de la susceptibilidad frente a la temperatura para (a) paramagnetismo simple (ley de Curie), (b) ferromagnetismo y (c) antiferromagnetismo. T_c indica la temperatura de Curie en (b) y (c). Para sistemas antiferromagnéticos, el punto de Curie también se denomina a menudo temperatura de Néel.*

23-6
Espectros de absorción

El caso más simple posible es el de un ion con una configuración d^1 situado en el centro de un campo octaédrico, como por ejemplo, el ion Ti^{III} en el compuesto $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. El electrón d ocupará un orbital t_{2g} Por irradiación con luz de frecuencia ν, igual a Δ_o/h, en donde h es la constante de Planck y Δ_o es la diferencia de energía entre los orbitales $t_2\beta$ y e_g, sería posible que ese ion capturase un cuanto de radiación y convirtiera esta energía en otra de excitación del electrón desde los orbitales t_{2g} hasta los e_g. Como muestra la *figura 23-17,* la banda de absorción que resulta de este proceso aparece en el espectro visible del ion hexaaquatitanio(III) y es la causa de su color violeta. Dicha banda de absorción posee dos características que merecen destacarse en este lugar: su posición y su intensidad.

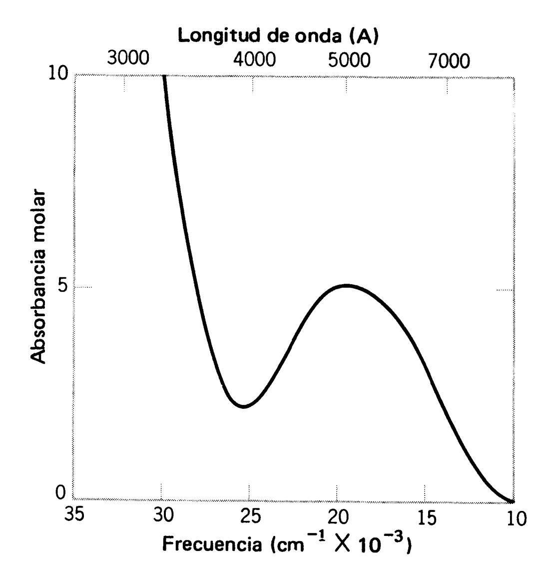


Figura 23-17 *Espectro de absorción en el visible del* $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

Cuando se estudian las posiciones de las bandas de absorción en relación con las escisiones de los orbitales *d,* es conveniente y usual usar la misma unidad, el centímetro recíproco o número de onda, que se abrevia cm^1, para la unidad de frecuencia en el espectro y para la de energía de los orbitales. Teniendo en cuenta esta convención, observamos en el espectro de la *figura 23-17* que Δ_o en el complejo $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ es igual a 20,000 cm^{-1}.

En la misma figura se observa que la banda de absorción es muy débil. En efecto, su absorbancia molar en el máximo es 5, mientras que las transiciones monoelectrónicas teóricamente "permitidas" poseen normalmente absorbancias de 10^4-10^5. Esto parece sugerir que la transición en cuestión no es "permitida" sino "prohibida", de acuerdo con la teoría

cuántica, lo que en efecto ocurre. Una transición electrónica en la que no existe variación en el valor del número cuántico l está prohibida bajo el estímulo ordinario del campo eléctrico oscilante de la luz. En el caso presente, un electrón se traslada desde un orbital $3d$ hasta otro $3d$, teniendo ambos $l = 2$ (por definición, puesto que son orbitales d). Por tanto, en primera aproximación, la transición debería tener intensidad cero.

La transición da lugar a una banda de intensidad pequeña, pero no igual a cero, porque los orbitales que en ella intervienen no poseen realmente carácter $3d$ puro, como establece la teoría electrostática del campo cristalino. Aquella simple descripción resulta siempre ligeramente perturbada por diversos factores que aún no se han considerado. En el caso del $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ algunas de las vibraciones de los ligandos permiten que los orbitales d se mezclen en pequeña extensión con algún carácter p. En consecuencia, la transición no es d-d pura, lo que gana un poco de la intensidad característica de uno de los tipos de transición permitida $p \rightarrow d$ o d-p

En general, las bandas de absorción causante de los colores de los iones de metales de transición en sus complejos son las denominadas transiciones d-d. Siempre son débiles porque son esencialmente prohibidas pero ganan una ligera intensidad debido a las desviaciones desde el carácter puro d-d.

En el caso de iones con más de un electrón d, los espectros d-d presentan más de una banda, por lo que su interpretación requiere un desarrollo más elaborado de la teoría del que puede darse aquí. Sin embargo, resulta suficiente señalar que podemos analizar siempre los espectros d-d de iones en complejos octaédricos o tetraédricos, de manera que obtengamos valores de las energías de escisión de los orbitales d, Δ_o o Δ_t.

Pueden efectuarse ciertas generalizaciones sobre la dependencia de las magnitudes de Δ con la valencia y número atómico del ion metálico, la simetría de la capa de coordinación y la naturaleza de los ligandos. En el caso de complejos octaédricos que contienen iones metálicos en estado de spin alto y a partir de los datos acumulados para un gran número de sistemas, puede deducirse que:

1. Los valores de Δ_o correspondientes a complejos de la primera serie de transición varían entre 7500 y 12500 cm^{-1} para iones divalentes y entre 14000 y 25000 cm^{-1} para iones trivalentes.

2. Los valores de Δ_o de complejos de iones metálicos del mismo grupo y valencia, aumentan desde un 30 a un 50% si se va desde la primera serie de transición a la segunda y nuevamente en una cantidad similar cuando se pasa desde la segunda a la tercera. Esto puede comprobarse examinando los valores de Δ_o para los complejos $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ y $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$, que son, respectivamente, 23,000, 34,000 y 41,000 cm^{-1}.

3. Los valores de Δ_t son un 40 al 50% de los de Δ_o en complejos que difieran lo menos posible, excepto en la geometría de la capa de coordinación, de acuerdo con lo esperado teóricamente.

4. La dependencia de los valores de Δ con la identidad de los ligandos sigue un orden regular conocido como serie espectroquímica que se explicará a continuación.

23-7
Serie espectroquímica

El estudio experimental de los espectros de un gran número de complejos que contienen diversos iones metálicos y ligandos variados, ha mostrado que los ligandos pueden ordenarse en una serie, de acuerdo con su capacidad para producir escisiones de los orbitales *d*. Para los ligandos más comunes, esta serie es la siguiente: $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < -NCS^- <$ pg $< NH_3 <$ en $<$ bipy $<$ o-fen $< NO_2^- < CN^-$. La idea de esta serie es que las escisiones de los orbitales *d* y, por lo tanto, las frecuencias relativas de las bandas de absorción en el visible para dos complejos que contengan el mismo ion metálico pero diferentes ligandos, puede predecirse desde dicha serie, cualquiera que sea el ion metálico particular de que se trate. Naturalmente, no puede esperarse que una regla tan simple y útil sea aplicable universalmente, por lo que al emplearla deben recordarse las siguientes precisiones:

1. La serie se basa en datos de iones metálicos en estados comunes de oxidación. Puesto que la naturaleza de la interacción metal-ligando en el caso de metales en estados de oxidación anormalmente altos o bajos, puede ser cualitativamente diferente en ciertos aspectos de la existente para el metal en estado normal de oxidación, pueden ocurrir grandes alteraciones en el orden anterior en complejos con estados de oxidación anómalos.

2. A veces se encuentran inversiones del orden en el caso de miembros adyacentes o muy próximos, incluso para iones metálicos en estados normales de oxidación.

23-8
Efectos estructurales y termodinámicos de las escisiones de orbitales d

El hecho de que existan las escisiones de orbitales *d* es de la mayor importancia, con independencia del tipo o nivel de teoría que se utilice para explicarlas. Su existencia afecta a las propiedades estructurales y termodinámicas de los iones y de sus complejos.

Radios iónicos. La *figura 23-18* muestra una representación de los radios octaédricos de los iones divalentes de la primera serie de transición. Los puntos correspondientes al Cr^{2+} y Cu^{2+} se indican con círculos abiertos puesto que el efecto Jahn-Teller, que se estudiará posteriormente, dificulta la obtención de estos iones en entorno octaédricos verdaderos.

por lo que la fijación de sus radios "octaédricos" implica algún grado de incertidumbre. Asimismo se ha dibujado una curva continua que pasa por los puntos correspondientes al Ca^{2+}, Mn^{2+} y Zn^{2+} que poseen las configuraciones $t_{2g}^{0}e_g^{0}$, $t_{2g}^{3}e_g^{2}$ y $t_{2g}^{6}e_g^{4}$, respectivamente. En estos tres casos, la distribución de la densidad electrónica *d* alrededor del ion metálico es esférica, puesto que todos los orbitales *d* están vacíos o igualmente ocupados. Ya que el apantallamiento de la carga nuclear producido por un electrón *d* sobre otro es imperfecto, existe una contracción regular en los radios iónicos. Se observa que los radios de los iones restantes están situados por debajo de los valores esperados a partir de la curva que pasa por el Ca^{2+}, Mn^{2+} y Zn^{2+}. Esto se debe a que los electrones *d* en aquellos iones no se distribuyen uniformemente (es decir, esféricamente) en torno al núcleo, como se explicará a continuación:

El ion Ti^{2+} posee la configuración t_{2g}. Esto significa que la carga negativa de los dos electrones *d* se concentra en aquellas regiones del espacio que se encuentran alejadas de los ejes de enlace metal-ligando. En consecuencia, estos dos electrones dan lugar a un apantallamiento anormalmente pequeño entre el ion metálico positivo y los ligandos negativos, si se le compara con el efecto que debían ejercer si se distribuyeran esféricamente alrededor del núcleo metálico. Por tanto, los átomos de los ligandos son atraídos hasta posiciones más cercanas que las que tendrían si los electrones *d* estuvieran distribuidos esféricamente. De este modo, el radio del ion metálico es más pequeño que el del hipotético ion esférico isoelectrónico. Este mismo efecto se encuentra en el V^{2+} en un grado incluso mayor, puesto que ahora existen tres electrones t_{2g} que originan un apantallamiento entre el ion metálico y los ligandos mucho menor que el que producirían tres electrones *d* distribuidos esféricamente. Sin embargo, en los casos del Cr^{2+} y Mn^{2+} cuyas configuraciones son $t_2^3e_g$ y $t_{2g}^3e_g^2$, los electrones que se añaden a la configuración del V^{2+} se disponen en orbitales que se concentran principalmente entre el ion metálico y los ligandos. Estos electrones e_g proporcionan así mucho más apantallamiento que el que se produciría por electrones distribuidos esféricamente; el efecto es tan grande que los radios realmente incrementan. La misma

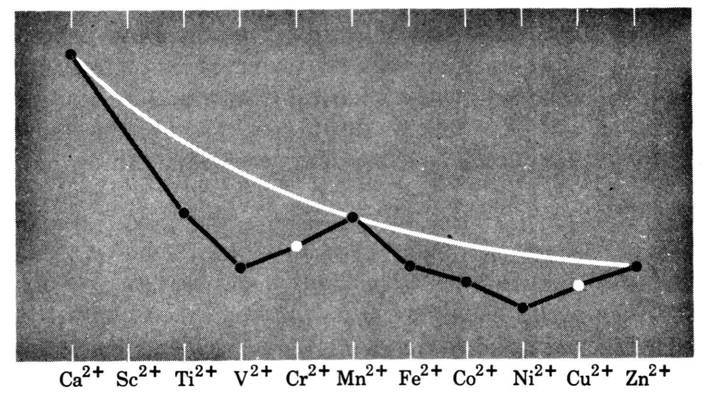


Figura 23-18 *Radio iónico relativo de iones divalentes de la primera serie de transición. La línea clara es la curva teórica explicada en el contexto.*

secuencia se repite en la segunda mitad de la serie. Los tres primeros electrones que se añaden a la configuración esférica $t_{2g}^3 e_g^2$ del Mn^{2+} se sitúan en orbitales t_{2g}, en los que la capacidad de apantallamiento es anormalmente pequeña, por lo que, como consecuencia, los radios disminuyen de un modo anormalmente rápido. Cuando se pasa desde el Ni^{2+} cuya configuración es $t_{2g}^6 e_g^2$ hasta el Cu^{2+} y Zn^{2+}, los electrones se disponen en orbitales e_g en los que su poder de apantallamiento es anormalmente alto; por tanto, los radios no continúan disminuyendo, sino que en la práctica presentan pequeños incrementos. En iones trivalentes aparecen efectos similares, así como en los de las restantes series de transición y en los complejos tetraédricos.

El efecto Jahn-Teller. En 1937 Jahn y Teller mostraron que, en general, ninguna molécula no lineal puede ser estable en un estado electrónico degenerado. La molécula debe distorsionarse de tal modo que desaparezca la degeneración. Esta es la causa de que una de las áreas más importantes de aplicación de este teorema de Jahn-Teller sea la estereoquímica de los complejos de ciertos iones de metales de transición.

Consideraremos como ejemplo el de un ion Cu^{2+} coordinado octaédricamente. En este caso existe una vacante electrónica en los orbitales e_g, en cualquiera de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ o d_{z^2}. Si la coordinación es estrictamente octaédrica, las dos configuraciones $d_{x^2-y^2} d_{z^2}$ y $d_{x^2-y^2} d_{z^2}^2$ son de la misma energía. En este sentido, el estado electrónico del ion Cu^{2+} está doblemente degenerado. Sin embargo, de acuerdo con el teorema Jahn-Teller, este estado no puede ser estable y el octaedro debe distorsionarse de manera que las dos configuraciones que acabamos de mencionar no posean igual energía.

De hecho, es fácil ver por qué ocurre esto. Supongamos que la configuración real en los orbitales e_g es $d_{x^2-y^2} d_{z^2}^2$. Los ligandos situados en el eje z están mucho más apantallados de la carga del ion Cu^{2+} que los otros cuatro ligandos de los ejes x e y. Por tanto, los ligandos del eje z tienden a desplazarse hasta posiciones alejadas, pero cuando esto ocurre, el orbital d_{z^2} llegará a ser más estable que el $d_{x^2-y^2}$ con lo que se elimina la degeneración, como se muestra en la *figura 23-6.* Es evidente que si suponemos una configuración inicial $d_{x^2-y^2}^2 d_{z^2}$, cabría esperar una distorción de la clase opuesta. Resulta muy difícil predecir cuál será la situación que se presentará en realidad, ya que de hecho existen aun otras posibilidades. No obstante, el primer tipo de distorsión mediante elongación de un eje es el que se observa en la práctica en un gran número de complejos de Cu^{2+}.

Los haluros de Cu(II) son un buen ejemplo de lo que se acaba de exponer. En cada caso, el ion Cu^{2+} tiene un número de coordinación igual a seis, con cuatro entidades más próximas en un plano y dos más alejadas. Las distancias reales aparecen en la *figura 23-19.*

No es difícil observar que el razonamiento desarrollado en el caso del Cu^{2+} será aplicable en todos los casos en que los orbitales e_g de un complejo ocataédrico estén ocupados por un número impar de electrones (1 ó 3). En el caso de un único electrón, podría ocuparse uno cualquiera de

	Cu—X	Cu—X′
X = Cl	2.30	2.95
X = Br	2.40	3.18
X = F	1.93	2.27

Figura 23-19 *Coordinación seis distorsionada encontrada en los haluros de cobre*(II)*, con distancias en Angstroms. Un ejemplo del efecto Jahn-Teller.*

los orbitales $d_{x^2-y^2}$ o d_{z^2}; el orbital ocupado "empujaría hacia fuera" a los ligandos hacia los que se dirige. Algunos casos importantes en los que esto puede esperarse son:

$t_{2g}^3e_g$: Cr^{2+} y Mn^{3+} spin alto

$t_{2g}^6e_g$: Co^{2+} y Ni^{3+} spin bajo

En los complejos "octaédricos" de estos iones se encuentran distorsiones similares a las del caso del Cu^{2+}.

Efectos termodinámicos. En la sección 23-2 ya se vio que los orbitales *d* de un ion en un campo octaédrico se escinden de manera que tres de ellos se hacen más estables (por $2\Delta_o/5$) y los dos restantes menos estables (por $3\Delta_o/5$) que lo que serían en ausencia de la escisión. Así, por ejemplo, un ion d^2 tendría estabilizados a cada uno de sus dos electrones en $2\Delta_o/5$, resultando una estabilización total $4\Delta_o/5$. Recordando desde la sección 23-6 que los valores de Δ_o varían entre 10 000 y 20 000 cm^{-1} en el caso de iones di y trivalentes de la primera serie de transición, observamos que estas energías de estabilización "extra" extra en el sentido de que no existirían si los niveles *d* de los iones metálicos fueran simétricos del mismo modo que lo son los niveles electrónicos restantes de los iones aumentarán en ~ 100 y ~ 200 kJ mol^{-1}, respectivamente, en los iones d^2 di-ytrivalentes. Estas *energías de estabilización del campo. de ligandos* EECL, son, por supuesto, del mismo orden de magnitud que las energías de la mayoría de los cambios químicos, por lo que tienen importante función en las propiedades termodinámicas de los compuestos de metales de transición.

Consideremos primero los complejos octaédricos de spin alto. Cada electrón t_{2g} representa un incremento de la estabilidad (es decir, disminución de energía) de $2\Delta_o/5$, mientras que cada electrón e_g representa una disminución de estabilidad de $3\Delta_o/5$. En consecuencia y para cualquier configuración $t_{2g}^pe_g^g$, la estabilización neta estará determinada por $(2p/5\text{-}3q/5)\Delta_o$.

En la tabla 23-2 se reúnen los resultados obtenidos para todos los iones, es decir, d^0 hasta d^{10}, mediante esta fórmula. Puesto que la magnitud de Δ_o para cualquier complejo determinado puede obtenerse a partir del espectro, es posible determinar las magnitudes de estas energías

Tabla 23-2 *Energías de estabilización del campo de ligandos, EECL, para iones de spin alto octaedra y tetraédricamente coordinados.*

Número de electrones d	*Energías de estabilización* Oct.	Tetra.	*diferencia* Oct.–Tetra.[b]
1, 6	$2\Delta_o/5$	$3\Delta_t/5$	$\Delta_o/10$
2, 7[a]	$4\Delta_o/5$	$6\Delta_t/5$	$2\Delta_o/10$
3, 8	$6\Delta_o/5$	$4\Delta_t/5$	$8\Delta_o/10$
4, 9	$3\Delta_o/5$	$2\Delta_t/5$	$4\Delta_o/10$
0, 5, 10	0	0	0

[a] Para los iones d^2 y d^7, la cifra obtenida de este modo y dada antes no es exactamente correcta debido al efecto de interacción de configuraciones.

[b] Suponiendo que $\Delta_0 = 2\Delta_t$.

de estabilización del campo cristalino con independencia de las medidas termodinámicas y, establecer, por lo tanto, la función que tienen en la termodinámica de los compuestos de metales de transición.

Las entalpias de hidratación de los iones divalentes de la primera serie de transición son las energías de los procesos:

$$M^{2+}(gas) + \infty H_2O = [M(H_2O)_6]^{2+}(aq)$$

que pueden calcularse utilizando ciclos termodinámicos. En la *figura 23-20* se muestran las energías calculadas mediante círculos llenos. Puede observarse que a través de los puntos correspondientes a los tres iones, Ca^{2+} (d^0), Mn^{2+} (d^5) y Zn^{2+} (d^{10}), que carecen de EECL, puede trazarse una curva suave, casi una línea recta, mientras que los puntos de todos los iones restantes están situados por encima de esta línea. Si restamos las EECL de cada una de las energías de hidratación reales, se obtienen los valores representados por los círculos vacíos que se sitúan en la curva continua señalada. Puede observarse también que los valores de las EECL podrían haberse estimado, alternativamente, desde la *figura 23-20,* y se puede usar después para calcular los valores de Δ_o. De cualquier modo, la concordancia entre los valores espectrales y termodinámicos de Δ_o resulta ser una prueba de la corrección fundamental de la idea de escisión de los orbitales *d.*

Otro ejemplo importante de las consecuencias termodinámicas de las escisiones del campo de ligandos, lo muestra la *figura 23-21,* en que las energías reticulares de los dicloruros metálicos, desde el de calcio hasta el de zinc, se ponen frente al número atómico. Una vez más, se define una curva con dos máximos y un mínimo en el Mn^{2+}. Del mismo modo que antes, las energías de todos los iones que poseen EECL se sitúan por encima de la curva que pasa por las energías de los tres iones que carecen de energía de estabilización del campo de ligandos. Representaciones similares se obtienen para las energías reticulares de los restantes haluros y de los calcogenuros de los metales di y trivalentes.

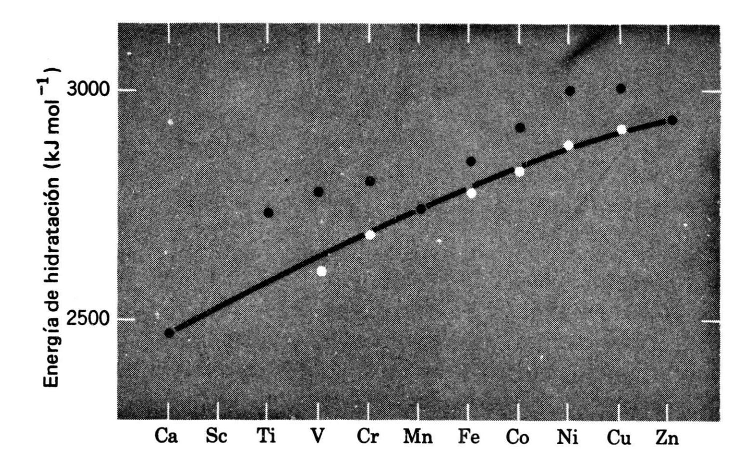


Figura 23-20 *Energías de hidratación de algunos iones divalentes. Los círculos negros son las energías de hidratación deducidas experimentalmente. Los círculos blancos son energías corregidas por las* EECL.

Es importante observar que a pesar de lo críticas que pueden ser las EECL en la explicación de las *diferencias* energéticas entre los diversos iones de una serie, sólo representan una pequeña fracción, desde un 5 a un 10%, de las energías *totales* de combinación de los iones metálicos con los ligandos. En otras palabras, aunque las EECL son muy importantes en muchos aspectos, no son en modo alguno las fuentes principales de las energías de enlace en los complejos.

Constantes de formación de los complejos. Se ha observado de manera bastante general que las constantes de equilibrio correspondientes a la formación de complejos análogos de iones de metales divalentes que van

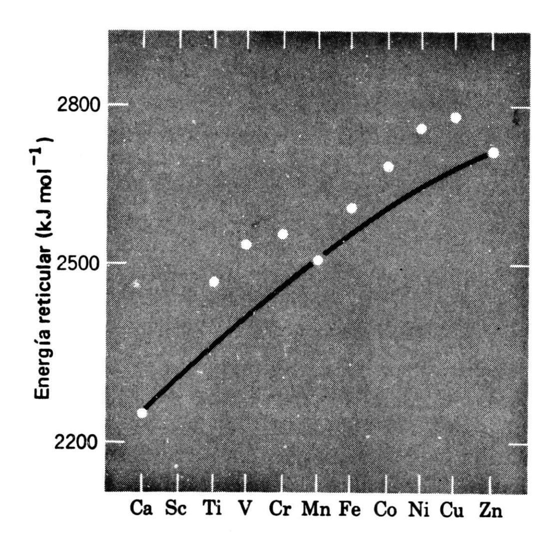


Figura 23-21 *Energías reticulares de los dicloruros de los elementos desde* Ca *a* Zn.

desde el Mn hasta el Zn con ligandos que contienen nitrógeno como átomo donador, siguen el orden siguiente de iones metálicos: $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$. Las EECL son las causas de esta secuencia general. Si se supone que los valores de ΔS° para la formación de un complejo determinado por diferentes iones metálicos permanecen esencialmente constantes, el orden anterior de constantes de formación es entonces también el de valores de $-\Delta H^\circ$ para la formación de complejos. La *figura 23-20* muestra que el orden anterior es el mismo que el de las energías de hidratación de los iones gaseosos. Cuando un aquaión en solución acuosa, $M(H_2O)_6{}^{2+}$, reacciona con una serie de ligandos para formar un complejo, la EECL del complejo es generalmente mayor que la del aquaión. En cada caso, dicha energía será mayor en una fracción aproximadamente igual a la misma, por ejemplo, en un 20%. Por tanto, la sustitución de moléculas de agua por los nuevos ligandos, tendrá en cada caso un valor de $-\Delta H^\circ$ que es proporcional a la EECL y, en consecuencia, las magnitudes de estos valores de $-\Delta H^\circ$ seguirán el mismo orden que las propias EECL.

Cuestionario

A

1. ¿Cuál es la definición práctica de elementos de transición? ¿Qué fracción de los 106 elementos que se conocen son de este tipo?
2. Relacione por lo menos cinco propiedades características de los elementos de transición.
3. Dibujar y dar las designaciones correctas (por ejemplo, d_{xy}, etc.) de cada uno de los orbitales e_g y t_{2g} que proceden de la capa d de un catión situado en un campo octaédrico.
4. ¿Cuál es la regla del centro de gravedad y cómo se aplica a la escisión de orbitales d en campos de ligandos octaédricos y tetraédricos?
5. ¿Cuál es el valor de la razón de las escisiones de los orbitales d en un campo tetraédrico y en uno octaédrico, formados ambos por la misma clase de átomos ligando y con las mismas distancias metal-ligando?
6. Dibujar un diagrama que muestre la variación de un modelo de orbitales d cuando se va desde una serie octaédrica regular de ligandos, pasando por intermedios cuya distorsión tetragonal sea cada vez mayor (mediante elongación de las distancias metal-ligando a lo largo del eje z) hasta que se alcance el límite de un complejo tetracoordinado cuadrado.
7. De acuerdo con la teoría del campo cristalino, los orbitales e_g y t_{2g} son orbitales d puros. ¿Cómo varía esta descripción en la teoría de OM?
8. Utilizando diagramas de escisión de orbitales, mostrar que las configuraciones d^n son capaces de originar configuraciones de spin alto y bajo en un campo de ligandos octaédrico.
9. Explicar la naturaleza y causas de *a*) diamagnetismo, *b*) paramagnetismo, *c*) ferromagnetismo y *d*) antiferromagnetismo. ¿En qué caso se sigue la ley de Curie?
10. ¿Por qué las transiciones *d-d* son débiles? ¿Por qué no desaparecen completamente?

11. ¿Cómo varía Δo cuando se pasa desde un complejo octaédrico hasta otro con la misma serie de ligandos pero con *a*) M^{3+} en vez de M^{2+}; *b*) un elemento de la segunda o tercera serie de transición por ej , Ru^{n+} u Os^{n+}) en vez de uno de la primera (ej. Fe^{n+})?
12. ¿Cuál es la serie espectroquímica y cuáles son las condiciones que hay que tener presentes cuando se utiliza?
13. Dibujar un diagrama cuidadosamente rotulado mostrando la variación de los radios de los iones +2 de los elementos desde el Ti al Zn. Explicar a continuación por qué se observa esta variación particular.
14. ¿En qué consiste el efecto Jahn-Teller observado en las estructuras del estado fundamental de ciertos complejos de metales de transición? Utilizar el ion Cr^{2+} como ejemplo.
15. Calcular en unidades de Δ_o las EECL de los iones siguientes de spin alto en sus complejos octaédricos: Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Co^{2+}.

B

1. ¿Qué le ocurre al modelo de escisión de orbitales en un campo tetraédrico si el tetraedro se achata? ¿Y si se elonga?
2. ¿Cuál sería el modelo de escisión de orbitales *d* que cabría esperar en cada uno de los casos siguientes? : *a*) complejo L-M-L lineal; *b*) complejo ML_3 plano cuyos ligandos definen un triángulo equilátero; *c*) un complejo ML_3 piramidal; *d*) complejo ML_5 bipiramidal trigonal y *e*) complejo ML_5 piramidal cuadrado.
3. ¿Qué modelo de escisión de orbitales *d* cabría esperar en el caso de un complejo ML_8 con los ligandos en los vértices de un cubo? ¿Cómo se compararía la magnitud de la escisión con la de un complejo ML_4 teraédrico análogo?
4. La hausmannita, un mineral cuya composición es Mn_3O_4, tiene estructura de espinela (véase la página 120), pero de forma distorsionada, de tal modo que los cristales son tetragonales en lugar de cúbicos (es decir, un eje largo y otros dos cortos)]. Sugerir una explicación adecuada.
5. Basándose en la EECL ¿cuál de los iones siguientes tendrá una mayor tendencia a la formación de complejos tetraédricos en lugar de octaédricos? , ¿cuál tendrá energía menor: Fe^{2+}, Co^{2+} o Ni^{2+}? En la práctica parece que el orden real es $Co^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+}$. Analizar la razón (o razones) de cualquier discrepancia entre lo que se espera y lo que se observa.
6. El complejo $NiCl_4{}^{2-}$ es paramagnético con dos electrones desapareados mientras que el $Ni(CN)_4{}^{2-}$ es diamagnético. Utilizando la teoría del campo de ligandos explicar estas observaciones en términos de las estructuras de estos complejos (que deben deducirse desde los datos proporcionados).
7. Partiendo de la respuesta a la cuestión 3 de esta sección, deducir un diagrama de escisión para los orbitales *d* en un antiprisma cúbico obtenido a su vez a partir del cubo por torsión de una de las caras perpendiculares al eje *z* por un ángulo de 45°, de modo que los restantes parámetros permanezcan constantes. ¿Cómo se compararán en ambos casos las separaciones entre los niveles más altos y los más bajos?

Capítulo 23
Guía de estudio

Lecturas complementarias

Ballhausen, C. J., *Introduction to Ligand Field Theory,* McGraw-Hill, 1962.

Ballhausen, C. J. y Gray, H. B., "Electronic Structures of Metal Complexes", *Coordination Chemistry,* A. E. Martell, ed., Van Nostrand-Reinhold, 1971.

Fackler, J. P., *Symmetry in Coordination Chemistry,* Academic Press, 1971.

Figgis, B. N., *Introduction to Ligand Fields,* Wiley, 1966.

Lever, A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy,* Elsevier, 1968.

Mabbs, F. E. y Machin, D. J., *Magnetism and Transition Metal Complexes,* Wiley/Halsted, 1973.

McClure; D. S. y Stephens, P. J., "Electronic Spectra of Coordination Compounds", *Coordination Chemistry,* A. E. Martell, ed., Van Nostrand-Reinhold, 1971.

Schläfer, H. L. y Glieman, G., *Basic Principles of Ligand Field Theory,* Wiley-Interscience, 1969.

24

elementos de la primera serie del bloque d de transición

Estos metales poseen valencia variable, como se vio (página 51) cuando se consideró su posición en la tabla periódica. En este capítulo se estudiarán en primer lugar algunas de sus características comunes y, a continuación, se considerará la química de los elementos individuales.

24-1
Metales

Se trata de metales duros, refractarios, electropositivos y buenos conductores de la electricidad. La excepción la constituyen el cobre, un metal blando y dúctil, relativamente noble pero que ocupa el segundo lugar, tras la Ag, como conductor del calor y electricidad. En la tabla 24-1 se dan algunas de las propiedades de estos metales. El manganeso y el hierro se atacan bastante fácilmente pero los restantes por lo general son poco reactivos a la temperatura ambiente. Todos reaccionan en caliente con los halógenos, azufre y otros no metales. Los carburos, nitruros y boruros son normalmente sustancias no estequiométricas, intersticiales, duras y refractarias.

24-2
Estados de oxidación bajos

La tabla 24-2 contiene los estados de oxidación; los más comunes e importantes (en especial en la química en solución acuosa) se citan en letra negrita. En esta tabla también se presentan las configuraciones electrónicas *d.* Las químicas de los elementos pueden clasificarse sobre esta base, por ejemplo, la serie d^6 será V^{-1}, Cr^{0}, Mn^{I}, Fe^{II}, Co^{III} y Ni^{IV}. Las comparaciones de esta clase pueden hacer resaltar en caso necesario las analogías existentes en los espectros y en las propiedades magnéticas. Sin embargo, las diferencias entre las propiedades de las especies d^n debidas a la naturaleza diferente de los metales, sus niveles de energía y en especial a la carga del ion, con frecuencia superan a las analogías.

Tabla 24-1 *Algunas propiedades de los metales de la primera serie de transición*

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
pf °*C*	1668	1890	1875	1244	1537	1493	1453	1083
Propiedades	Duro, resistente a la corrosión	Duro, resistente a la corrosión	Fragil, resistente a la corrosión	Blanco, frágil, reactivo	Lustroso, reactivo	Duro, color azulado	Bastante resistente a la corrosión	Blando y dúctil, color rojizo
Densidad, gcm^{-3}	4.51	6.11	7.19	7.18	7.87	8.90	8.91	8.94
E volts[a]	—[b]	−1.19	−0.91	−1.18	−0.44	−0.28	−0.24	+0.34
Solubilidad en ácidos	HCl en caliente , HF	HNO_3, HF, H_2SO_4 conc.	HCl, H_2SO_4, dil.	HCL, H_2SO_4, etc., dil.	HCl, H_2SO_4 etc. dil	Lenta en HCl dil. etc.	HCl, H_2SO_4, dil.	HNO_3; H_2SO_4 conc. y caliente

[a] Para $M^{2+}_{aq} + 2e = M(s)$.

[b] No existe ion +2 en solución acuosa

Tabla 24-2 *Estados de oxidación de los elementos de la primera serie de transición*[a]

Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	0 d^5	0 d^6	0 d^7	**0** d^8	0 d^9	**0** d^{10}	
	1 d^4	1 d^5	**1** d^6		**1** d^8	1 d^9	**1** d^{10}
2 d^2	2 d^3	**2** d^4	**2** d^5	**2** d^6	**2** d^7	**2** d^8	**2** d^9
3 d^1	**3** d^2	**3** d^3	**3** d^4	**3** d^5	**3** d^6	3 d^7	3 d^8
4 d^0	**4** d^1	4 d^2	4 d^3	4 d^4	4 d^5	4 d^6	
	5 d^0	5 d^1	5 d^2		5 d^4		
		6 d^0	6 d^1	6 d^2			
			7 d^0				

[a] Se conocen estados de oxidación formales negativos en compuestos de ligandos ácidos π, por ejemplo, el Fe^{-II} en el $Fe(CO)_4^{2-}$ y el Mn^{-1} en el $Mn(CO)_5$, etc.

1. *Estados de oxidación menores de II.* Con la excepción del cobre, en el que se conocen los complejos y compuestos binarios cuprosos y el ion Cu^+, la química de los estados de oxidación formales I, O, –I y –II está completamente relacionada con:

a) Ligandos ácidos π como CO, NO, PR_3, CN^-, 2, 2-bipiridina, etc.

b) Química orgánica en la que olefinas, acetilenos o sistemas aromáticos como el benceno se unen al metal.

Hay una química de compuestos mixtos como $(\eta_6\text{-}C_6H_6)Cr(CO)_3$, o bien $(\eta_4\text{-}C_4H_6)FE(CO)_3$. En los capítulos 28 y 29 se describen estas materias. No obstante, se conocen algunos organocompuestos en estados de oxidación elevados, principalmente con el ligando ciclopentadienilo, como $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ti^{IV}Cl_2$, $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Fe^{II}$ y $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Co^{III+}$. Los metales de transición forman también muchos compuestos con ligandos ácidos π o con ligandos orgánicos, con enlace metal-hidrógeno, por ejemplo, $H_2Fe(PF_3)_4$. Los compuestos con enlaces M-H son muy importantes en ciertas reacciones catalíticas (capítulo 30).

2. *Estado de oxidación II.* Los compuestos binarios en este estado en general son iónicos. Los óxidos, MO, son básicos y poseen estructura de NaCl pero con frecuencia no son estequiométricos, particularmente en los casos del Ti, V y Fe. Los *aquaiones* $[M(H_2O)_6]^{2+}$, están bien caracterizados en solución y en los sólidos cristalinos, con excepción del ion Ti^{2+} en el que se desconocen. Los potenciales y colores están en la tabla 24-3. Obsérvese que los iones V^{2+}, Cr^{2+} y Fe^{2+} en solución ácida se oxidan con el aire.

Los aquaiones pueden obtenerse por disolución de los metales, óxidos, carbonatos, etc., en ácidos y por reducción electrolítica de las sales M^{3+}. Las sales hidratadas que poseen aniones no complejantes por lo general contienen entidades $[M(H_2O)_6]^{2+}$; algunas típicas son

$$Cr(ClO_4)_2\cdot 6H_2O,\ Mn(ClO_4)_2\cdot 6H_2O,\ FeF_2\cdot 8H_2O,\ FeSO_4\cdot 7H_2O.$$

Tabla 24-3 *Potenciales normales*[a] *(volts, solución ácida) y colores para los compuestos* $[M(H_2O)_6]^{2+}$ y $[M(H_2O)_6]^{3+}$

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu[b]
$M^{2+} + 2e = M$	—	−1.19	−0.91	−1.18	−0.44	−0.28	−0.24	+0.34
$M^{3+} + e = M^{2+}$	−0.37	−0.25	−0.41	+1.59	+0.77	+1.84	—	—
Color M^{2+}aq	—	Violeta	Azul celeste	Rosa pálido	Verde palido	Rosa	Verde	Verde azulado
Color M^{3+}aq	Violeta	Azul	Violeta	Pardo	Púrpura pálido	Azul	—	—

[a] Algunos potenciales dependen de la acidez y de los aniones complejantes, por ejemplo, para el $Fe^{3+} - Fe^{2+}$ en ácidos 1*M*: HCl, +0.70; $HClO_4$, +0.75; H_3PO_4, +0.44; H_2SO_4 0.5 *M*, +0.68 V.

[b] $Cu^{2+} + e = Cu^+$, $E_0 = +0.15$ V; $Cu^+ + e = Cu$, $E_0 = +0.52$ V.

Sin embargo, ciertos *haluros hidratados no* contienen el aquaión. Así, el $VCl_2 \cdot 4H_2O$ es el *trans*-$VCl_2(H_2O)_4$, y el $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ es un polímero con unidades *cis*-$MnCl_2(H_2O)_4$; las diaqua especies de Mn, Fe, Co, Ni y Cu poseen una estructura de cadena polimérica lineal en la que se comparten aristas de los octaedros *trans*-$[MCl_4(H_2O)_2]$. El $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ contiene unidades *trans*-$FeCl_2(H_2O)_4$.

Las moléculas de agua de las especies $[M(H_2O)_6]^{2+}$ pueden ser desplazadas por ligandos como NH_3, etilendiamina, $AEDT^{-4}$, CN^-, acetilacetonato, etc. Los complejos resultantes pueden ser catiónicos, neutros o aniónicos, dependiendo de la carga de los ligandos. En el caso del Mn^{2+}, las constantes de los complejos en solución acuosa son bajas comparadas con las de los iones restantes, debido a que en el ion d^5 no hay energía de estabilización del campo de ligandos (página 431). En los complejos, los iones son normalmente *octaédricos* pero en el caso de los iones Cu^{2+} y Cr^{2+}, dos moléculas de agua en posiciones trans están mucho más alejadas del metal que las otras cuatro ecuatoriales, debido al efecto Jahn-Teller (página 428). En el caso del Mn, el complejo $[Mn(AEDT)H_2O]$ es hepta coordinado. Los iones haluro, SCN^-, y algunos otros ligandos pueden formar especies *tetraédricas* $MX_4{}^{2-}$ y MX_2L_2, siendo mayor esta tendencia para el Co, Ni y Cu.

La adición de OH^- a disoluciones M^{2+} da como resultado la formación de *hidróxidos,* algunos de los cuales pueden obtenerse en forma de cristales. Los compuestos $Fe(OH)_2$ y $Ni(OH)_2$ poseen una estructura de tipo brucita, $Mg(OH)_2$. Por adición de HCO_3^- se precipitan los carbonatos de Mn, Fe, Co, Ni y Cu.

24-3
Estado de oxidación + 3

Todos los elementos forman por lo menos algunos compuestos en este estado, pero en el caso del Cu sólo se conocen algunos complejos que no son estables frente al agua.

Los fluoruros, MF_3, y los óxidos, M_2O_3, son en general iónicos pero los cloruros, bromuros y ioduros (cuando se conocen) así como los sulfuros y compuestos similares pueden tener un considerable carácter covalente.

Los elementos desde el Ti al Co forman *iones* octaédricos $[M(H_2O)_6]^{3+}$. Los iones Co^{3+} y Mn^{3+} se reducen muy fácilmente por el agua (tabla 24-3). Los iones Ti^{3+} y V^{3+} se oxidan por el aire. En solución acuosa se requieren acideces elevadas para prevenir la hidrólisis, por ejemplo,

$$[Ti(H_2O)_6]^{3+} = [Ti(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+ \qquad K = 1.3 \times 10^{-4}$$

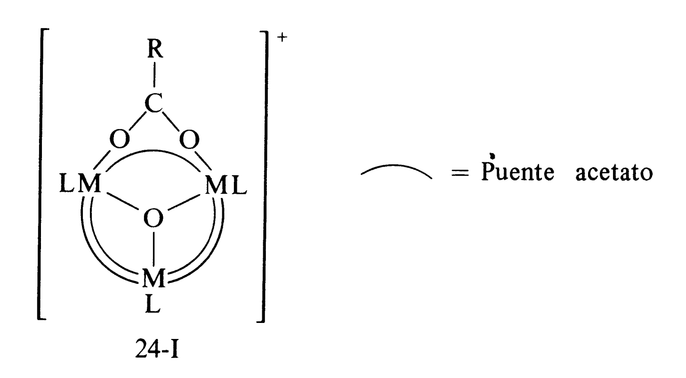
Por adición de OH^- a las disoluciones se forman *óxidos hidratados* en vez de verdaderos hidróxidos. En soluciones bastante concentradas de haluros, es común se formen complejos del tipo $[MCl(H_2O)_5]^{2+}$, $[MCl_2(H_2O)_4]^+$,

etc., mientras que los cloruros cristalinos de V, Fe, y Cr son del tipo *trans*-$[VCl_2(H_2O)_4]Cl^+ \cdot 2H_2O$. Los alumbres, como $CsTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ o bien $KV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ y ciertos hidratos como $Fe(ClO_4)_3 \cdot 10H_2O$ contienen el ion hexa agua.

Existen muchos complejos M^{III} en su mayoría *octaédricos* y de tipo catiónico, aniónico o neutro. Especialmente en los casos del Cr^{III} y Co^{III} se conocen cientos de complejos octaédricos que son inertes desde el punto de vista sustitucional. Algunos complejos octaédricos representativos son $[TiF_6]^{3-}$, $[V(CN)_6]^{3-}$, $Cr(acac)_3$ y $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

Los haluros, MX_3, actúan como ácidos Lewis y forman aductos tales como $VX_3(NMe_3)_2$ y $CrCl_3(THF)_3$ y también especies iónicas $[VCl_4]^-$, $[CrCl_4]^-$, etc.

Una característica especial de los iones M^{3+} consiste en la formación de carboxilatos básicos en los que el átomo de O está situado en el centro de un triángulo de átomos metálicos (24-I). Los últimos están unidos por grupos carboxilatos puente y la sexta posición de coordinación está ocupada por una molécula de agua u otro ligando. Esta unidad oxocentrada se ha comprobado en los carboxilatos de Cr, Mn, Fe, Ru, Rh e Ir; también se ha demostrado la existencia de una estructura similar en el caso del Co^{III}



24-I

24-4
Estados de oxidación IV y superiores

El estado de oxidación IV es el más importante para el Ti, elemento en el que la química principal es la del TiO_2, $TiCl_4$ y derivados. Aunque existen compuestos como el VCl_4, la química principal del V^{IV} es la del oxovanadio (IV) o ion vanadilo, VO^{2+}. Este ion puede comportarse como un ion M^{2+} y forma muchos complejos catiónicos, neutros o aniónicos, dependiendo del ligando.

Para los elementos restantes, el grado de oxidación IV no es muy común ni está bién establecido, excepto en los fluoruros, iones fluorocomplejos, oxoaniones y en algunos complejos. Se conocen algunos complejos tetraédricos de algunos elementos, en especial del Cr, con grupos —Or, $-NR_2$ o $-Cr_3$. Ejemplos de estos compuestos son $Cr(OCMe_3)_4$ y Cr(1-norbonilo)$_4$.

Los estados de oxidación V y superiores se conocen para el V, Cr, Mn y Fe, en fluoruros, fluorocomplejos u oxoaniones, por ejemplo, CrF_5, $KMnO_4$, y K_2FeO_4. Todos son agentes oxidantes muy fuertes.

TITANIO

24-5
Observaciones generales; el elemento

La estructura electrónica del titanio es $3d^2 4s^2$. La energía necesaria para la separación de cuatro electrones es tan alta que el ion Ti^{4+} no existe y los compuestos de Ti(IV) son covalentes. Existen analogías entre el Ti^{IV} y el Sn^{IV} y sus radios son similares. Así, el TiO_2 tilo) es isomorfo con el SnO_2 (casiterita) y cuando se calienta toma un color amarillo parecido al de aquél. El tetracloruro de titanio como el $SnCl_4$, es un líquido destilable que se hidroliza fácilmente en el agua, se comporta como un ácido Lewis y forma aductos con moléculas donadoras. El bromuro y ioduro, que forman redes cristalinas moleculares, también son isomorfos con los correspondientes haluros del Grupo IVB.

El titanio es relativamente abundante en la corteza terrestre (0.6%). Los minerales principales son la *ilmenita,* $FeTiO_3$ y el *rutilo,* una de las diversas variedades cristalinas del TiO_2. El metal no puede obtenerse por reducción del TiO_2 con el C, ya que se forma un carburo muy estable. Se obtiene mediante el proceso de Kroll que resulta bastante costoso. Se tratan la ilmenita o el rutilo con C al rojo y con Cl_2 hasta que se produce $TiCl_4$, que luego se fracciona para eliminar las impurezas tales como $FeCl_3$. A continuación se reduce el $TiCl_4$ con Mg fundido a unos 800° C en atmósfera de argón. De este modo se produce Ti como una masa esponjosa de la que se separa el exceso de Mg y $MgCl_2$ por volatilización a 1000° C. La esponja se funde luego en un arco eléctrico y se moldea en lingotes; debe emplearse una atmósfera de Ar o He, ya que el Ti reacciona fácilmente en caliente con N_2 y O_2.

El titanio es más ligero que los restantes metales con propiedades mecánicas y térmicas similares y es muy resistente a la corrosión. Se utiliza en las máquinas de turbinas, industria química, aviones y equipos para la marina. No la atacan los ácidos ni bases diluidas, se disuelve en HCl en caliente formando clorocomplejos de Ti^{III} y en HF o HNO_3 + HF formando fluorocomplejos. Con el HNO_3 en caliente forma un óxido hidratado.

COMPUESTOS DE TITANIO

Las estereoquímicas más importantes en los compuestos de titanio son las siguientes:

Ti^{II}	Octaédrico	en la mayoría de los compuestos de titanio son las
Ti^{III}	Octaédrico	en el TiO_2 y en los complejos de Ti^{IV}
Ti^{IV}	Tetraédrico	en la mayoría de los compuestos y en disolución
	Octaédrico	en el $TiCl_4$, $Ti(CH_2Ph)_4$, etc.

24-6
Compuestos binarios

El *tetracloruro de titanio* es un líquido incoloro (pe 136° C) de olor picante, fuertemente fumante en el aire húmedo y que se hidroliza muy fuerte aunque no en forma violenta en el agua:

$$TiCl_4 + 2H_2O = TiO_2 + 4HCl$$

Si hay deficiencia de o si se añade $TiCl_4$ a una solución acuosa de HCl se forman especies parcialmente hidrolizadas.

El *óxido de titanio* posee tres formas cristalinas –rutilo (véase la página 111), anatasa y brookita– todas las cuales se encuentran en la naturaleza. El dióxido que se utiliza en grandes cantidades como pigmento blanco en pinturas se obtiene por oxidación en fase de vapor del $TiCl_4$ con oxígeno. Los precipitados que se obtienen cuando se adiciona OH^- a las soluciones de Ti^{IV} deben considerarse mejor como TiO_2 hidratado y no como un verdadero hidróxido. Este material es anfotético y se disuelve en NaOH concentrado.

Las sustancias denominadas "titanatos" tienen importancia desde el punto de vista técnico, por ejemplo, como ferroeléctricos. Casi todos ellos adoptan una de las tres estructuras principales características de los óxidos metálicos mixtos (página 119). De hecho, los nombres de dos de las estructuras son los de los compuestos de titanio en que se encontraron primero, es decir, $FeTiO_3$, *ilmenita*, y $CaTiO_3$, *perovskita*.

24-7
Complejos de titanio (IV)

Oxosales; química en solución acuosa. No existe el aquaión Ti^{4+} sino que las soluciones acuosas de Ti^{IV} contienen sólo oxoespecies; pueden precipitarse oxosales básicas u óxidos hidratados. Aunque estas oxosales poseen fórmulas tales como $TiOSO_4 \cdot H_2O$ y $(NH_4)_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$, no se conoce ningún ion discreto TiO^{2+}, presentándose en cambio cadenas o anillos del tipo $(Ti\text{-}O\text{-}Ti\text{-}O\text{-})_x$.

Complejos aniónicos. La soluciones que se obtienen por disolución del metal u óxido hidratado en otra de HF contienen iones fluorocomplejos, principalmente $TiF_6{}^{2-}$, que pueden aislarse como sales cristalinas. En una solución acuosa de HCl, el $TiCl_4$ forma aniones oxocomplejos amarillos, pero las sales del ion $TiCl_6{}^{2-}$ pueden obtenerse a partir de las soluciones saturadas con HCl gaseoso.

Aductos de TiX_4. Los haluros forman aductos, TiX_4L o TiX_4L_2, que son sólidos cristalinos solubles con frecuencia en disolventes orgánicos. Estos aductos invariablemente son *octaédricos.* Así, el $[TiCl_4(OPCl_3)]_2$ y

el $[TiCl_4(MeCOOEt)]_2$ son compuestos dímeros con dos cloros puentes, mientras que el $TiCl_4(OPCl_3)_2$ posee coordinación octaédrica con grupos *cis*-$OPCl_3$.

Peroxocomplejos. Una de las reacciones más características de las soluciones acuosas de Ti es el desarrollo de un color naranja intenso cuando se adiciona H_2O_2. Esta reacción puede utilizarse para la determinación colorimétrica de Ti o de H_2O_2. A un pH inferior a 1, la especie principal es el ion $[Ti(O_2)(OH)aq]^+$.

Reacciones de solvólisis del $TiCl_4$; alcóxidos y compuestos relacionados. El tetracloruro de titanio reacciona con los compuestos que contienen átomos de hidrógeno activo desprendiéndose HCl. El desplazamiento del cloruro por lo general es incompleto en ausencia de un receptor de HCl tal como una amina o un ion alcóxido. Los *alcóxidos* son semejantes a otros alcóxidos de metales de transición que no se estudiarán aquí. Pueden obtenerse por reacciones como

$$TiCl_4 + 4ROH + 4R'NH_2 \longrightarrow Ti(OR)_4 + 4R'NH_3Cl$$

Los alcóxidos son líquidos o sólidos que se pueden destilar o sublimar. Son solubles en disolventes orgánicos como el benceno, pero se hidrolizan de manera sumamente fácil incluso por trazas de agua, formando especies poliméricas con puentes –OH– o –O–. La etapa inicial de hidrólisis supone probablemente la coordinación del agua al metal; un protón del agua podría interaccionar luego con el oxígeno de un grupo OR a través de un puente de hidrógeno produciéndose la hidrólisis:

$$H_2O{-}M(OR)_x \longrightarrow H_2O{-}M(OR)_{x-1}(\cdots H{\cdots}:O{-}R) \longrightarrow M(OH)(OR)_{x-1} + ROH$$

Aunque pueden existir, las especies monómeras, por ejemplo, cuando se obtienen a partir de alcoholes secundarios y terciarios y en solución diluida, los alcóxidos son usualmente polímeros. El $Ti(OC_2H_5)_4$ es un tetrámero cuya estructura se muestra en la *figura 24-1.* Los alcóxidos con frecuencia se denominan "titanatos de alquilo" y con este nombre se emplean en pinturas resistentes al calor, en las que puede ocurrir ocasionalmente una hidrólisis a TiO_2.

Otro tipo de compuestos de titanio, las *dialquilamidas,* también son representativas de compuestos similares de otros metales de transición. Son

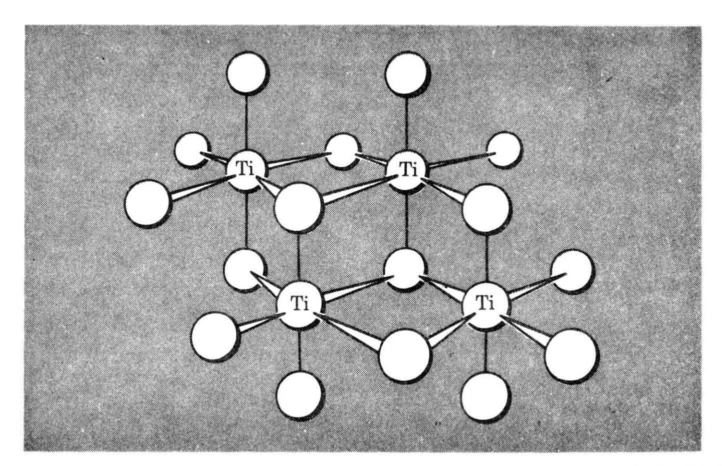


Figura 24-1 *Estructura tetramérica del compuesto cristalino* $Ti(OC_2H_5)_4$. *Sólo se muestran los átomos de* Ti *y O; cada* Ti *está coordinado tetraédricamente.*

líquidos o sólidos volátiles que se hidrolizan fácilmente en el agua. A diferencia de los alcóxidos no son poliméricas. Se obtienen por reacción del haluro metálico con dialquilamidas de litio

$$TiCl_4 + 4LiNEt_2 = Ti(NEt_2)_4 + 4LiCl$$

Estas amidas pueden sufrir una gran cantidad de reacciones de "inserción" (página 607); así, con el CS_2 se obtienen los ditiocarbamatos

$$Ti(NEt_2)_4 + 4CS_2 = Ti(S_2CNEt_2)_4$$

24-8
Química del titanio(III), d^1, y titanio(II), d^2

Compuestos binarios. El *tricloruro de titanio,* $TiCl_3$, posee diversas formas cristalinas. La forma α violeta se obtiene por reducción con H_2 del vapor de $TiCl_4$ desde 500 a 1200° C. La reducción del $TiCl_4$ por alquilos de aluminio (sección 30-10) en disolventes inertes produce una forma β de color pardo que se convierte en la α a 250-300° C. Esta última forma posee una red de capas que contiene grupos $TiCl_6$. El $TiCl_3$-β es de aspecto fibroso y está formado por cadenas simples de octaedros $TiCl_6$ que comparten aristas. Esta estructura es muy importante en la polimerización estereo-específica del propeno empleando $TiCl_3$ como catalizador (proceso de Ziegler-Natta)(sección 30-9).

El *dicloruro* se obtiene por síntesis a altas temperaturas

$$TiCl_4 + Ti = 2TiCl_2$$

o bien,

$$2TiCl_3 = TiCl_2 + TiCl_4$$

Química en solución acuosa y complejos. Las soluciones acuosas del ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ se obtienen por reducción electrolítica o con zinc de soluciones acuosas de Ti(IV). Las soluciones violeta reducen al O_2, por lo que deben manejarse en atmósfera de N_2 o H_2:

$$\text{“}TiO^{2+}(aq)\text{”} + 2H^+ + e = Ti^{3+} + H_2O \qquad E^\circ = ca.\ 0.1\ \text{V aprox.}$$

Las soluciones de Ti^{3+} se usan como agentes reductores suaves y bastante rápidos en análisis volumétrico. La especie principal en soluciones de HCl es el ion $[TiCl(H_2O)_5]^{2+}$.

Debido a la oxidación fácil del Ti^{II}, no se conoce su química en solución acuosa pero pueden obtenerse algunos complejos de Ti^{II}, como el $TiCl_4{}^{2-}$, en medios no acuosos.

VANADIO

24-9
El elemento

Aunque el V puede considerarse como un elemento del Grupo V, del mismo modo que el Ti lo sería del grupo IV, existe poca analogía con los elementos del grupo del P, excepto en la estequiometría. Los oxoaniones, vanadatos, no son similares a los fosfatos.

El vanadio se encuentra muy disperso, pero se conocen algunos depósitos en los que se concentra. El vanadio se presenta en el petróleo de Venezuela y se recupera como V_2O_5 en los polvos de chimenea después de la combustión.

El vanadio muy puro es escaso puesto que, como el titanio, es bastante reactivo con el O_2, N_2 y C a las altas temperaturas que se utilizan en los procesos metalúrgicos. Puesto que su principal aplicación comercial radica en su empleo en las aleaciones para aceros y en el hierro colado, a los que comunica ductilidad y resistencia al choque, su producción comercial más importante es en forma de una aleación de hierro, el *ferrovanadio.*

El vanadio metálico no se ataca por el aire, por los álcalis ni por ácidos no oxidantes distintos al HF a temperatura normal. Se disuelve en el HNO_3, H_2SO_4 concentrado y agua regia.

COMPUESTOS DE VANADIO

Las estereoquímicas de las clases más importantes de compuestos de vanadio son las siguientes:

V^{II} } Octaédrico, como en el $[V(H_2O)_6]^{2+}$,
V^{III} } $VF_3(s)$ o $[Vox_3]^{3-}$.

V^{IV} { Tetraédrico, como en el VCl_4 o $V(CH_2SiMe_3)_4$.
Piramidal cuadrado, en el O = V $acac_2$.
V^V { Octaédrico, en el VO_2, K_2VCl_6, O = V $acac_2$py, etc.
Octaédrico, como en el $[VO_2ox_2]^{3-}$, $VF_5(s)$.

24-10
Compuestos binarios

Haluros. En el estado de oxidación más alto sólo se conoce el VF_5. Este líquido incoloro (pe 48° C) posee una alta viscosidad (véase SbF_5, página   ) y está formado por cadenas de octaedros VF_6 unidos por puentes *cis*-V-F-V; en estado de vapor es un monómero.

El *tetracloruro* se obtiene por la reacción V + Cl_2 o pasando CCl_4 sobre V_2O_5 al rojo. Es un aceite rojo oscuro (pe 154° C) que se hidroliza violentamente en el agua, formando soluciones de cloruro de oxovanadio (IV). Posee una alta presión de disociación y pierde cloro lentamente cuando se trata de conservarlo, haciéndolo más rápidamente a ebulición, formando VCl_3 violeta. Este último compuesto puede descomponerse a VCl_2 verde pálido que ya es estable:

$$2VCl_3(s) \longrightarrow VCl_2(s) + VCl_4(g)$$

$$VCl_3(s) \longrightarrow VCl_2(s) + \tfrac{1}{2}Cl_2(g)$$

Oxido de vanadio(V). Por adición de H_2SO_4 diluido a soluciones de vanadato amónico se forma un precipitado color rojo ladrillo de V_2O_5. Este óxido es de naturaleza ácida y se disuelve en NaOH formando soluciones incoloras que contienen el ión *vanadato* $VO_4{}^{3-}$. Si se acidifica, se efectúa una complicada serie de reacciones que suponen la formación de hidroxo y polianiones (véase la página 335). En soluciones ácidas muy fuertes se forma el *ión dioxovanadio(V),* $VO_2{}^+$.

24-11
Iones oxovanadio y complejos

Los dos oxoaniones, $VO_2{}^+$ y VO^{2+} poseen una química extensa y forman numerosos compuestos complejos. Todos los compuestos presentan bandas en el infrarrojo y Raman que son características de los grupos M = O. El grupo $VO_2{}^+$ es angular. Algunos complejos de este tipo son los siguientes: *cis*-$[VO_2Cl_4]^{3-}$, *cis*-$[VO_2AEDT]^{3-}$ y *cis*-$[VO_2ox_2]^{3-}$. La disposición *cis* en los dioxocompuestos de metales que no tienen electrones *d,* es más conveniente que la *trans,* que aparece en algunos otros sistemas metal-dio-

xo como por ejemplo, $RuO_2{}^{2+}$, debido a que los ligandos O fuertemente donadores π hacen uso exclusivo de un orbital $d\pi$ por cada uno de los (d_{xz} d_{yz}) y comparten un tercero (d_{xy}), mientras que en la configuración trans tendrían que compartir dos orbitales $d\pi$ y dejar uno sin utilizar.

Los compuestos de oxovanadio(IV) o de vanadilo se encuentran entre las más estables e importantes especies de vanadio; y la unidad VO se conserva a través de una amplia serie de reacciones químicas. Las soluciones de V^{3+} se oxidan al aire mientras que el V^V se reduce fácilmente por agentes reductores suaves formándose el ion oxovanadio(IV) azul, $[VO(H_2O)_5]^{2+}$:

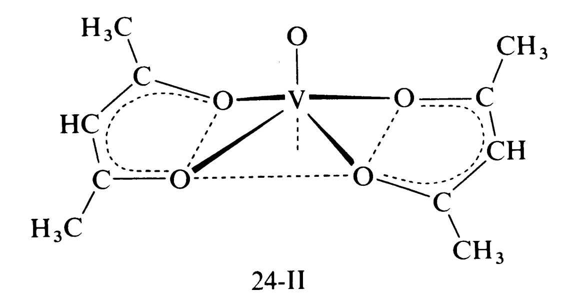
$$VO^{2+} + 2H^+ + e = V^{3+} + H_2O \qquad E^\circ = 0.34\ V$$

$$VO_2{}^+ + 2H^+ + e = VO^{2+} + H_2O \qquad E^\circ = 1.0\ V$$

Mediante adición de base al ion $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ se forma el óxido hidratado amarillo $VO(OH)_2$ que se redisuelve en ácidos regenerando el catión.

Los compuestos de oxovanadio(IV) son usualmente azul verdosos y pueden ser piramidales cuadrados pentacoordinados (24-II) u octaédricos distorsionados y su coordinación 6. Como ejemplos están los compuestos complejos $[VObipy_2Cl]^+$, $VO(acac)_2$ y $[VO(NCS)_4]^{2-}$. Los enlaces VO son tan cortos (1, 56-1, 59 Å) que pueden considerarse realmente como múltiples, procediendo el componente π del flujo electrónico O($p\pi$) → V($d\pi$). Incluso en el VO_2, que posee una estructura de rutilo distorsionado, uno de los enlaces (1, 76 Å) es mucho más corto que los restantes de la unidad VO_6 (obsérvese que en el TiO_2, todos los enlaces Ti-O son muy iguales).

Todos los complejos pentacoordinados como (24-II) toman con bastante facilidad un sexto ligando convirtiéndose en octaédricos.



24-II

24-12
El aquaión vanadio(III) y complejos

La reducción electrolítica de soluciones de V^{IV} o de vanadatos en medio ácido da como resultado disoluciones de V^{III} que se reoxidan bastante fácilmente a VO^{2+}. Pueden obtenerse sales cristalinas. Por adición de OH^- precipita el óxido hidratado V_2O_3.

24-13
Vanadio(II)

Cuando las soluciones de V^{III} se reducen con zinc en un medio ácido, se obtienen soluciones de $[V(H_2O)_6]^{2+}$ sensibles al aire y de color violeta, que se oxidan en el agua con desprendimiento de hidrógeno, a pesar del hecho de que el potencial V^{3+}/V^{2+} (tabla 24-3) parece indicar lo contrario. Las soluciones vanadosas con frecuencia se utilizan para separar trazas de O_2 de los gases inertes.

Por adición de etanol a las disoluciones reducidas de sulfato, se obtienen cristales violeta de la sal $VSO_4 \cdot 6H_2O$. Debido a su configuración d^3, el ion $[V(H_2O)_6]^{2+}$ al igual que el $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ es inerte desde el punto de vista cinético y sus reacciones de sustitución son relativamente lentas.

CROMO

24-14
El elemento

Salvo en lo que se refiere a sus analogías estequiométricas, el cromo se parece a los elementos del grupo VIB, del grupo del azufre, tan sólo en la acidez del CrO_3 y en la naturaleza covalente y fácil hidrólisis del CrO_2Cl_2 (véase SO_3 y SO_2Cl_2).

El mineral principal es la *cromita,* $FeCr_2O_4$, que es una espinela con el Cr^{III} situado en huecos octaédricos y el Fe^{II} en los tetraédricos. Se reduce mediante el C hasta aleación de ferrocromo que contiene carbono:

$$FeCr_2O_4 + 4C \xrightarrow{\text{Calor}} Fe + 2Cr + 4CO$$

Cuando se necesita Cr puro, se trata primero la cromita con NaOH fundido y O_2 para convertir el Cr^{III} en $CrO_4{}^{2-}$. El fundido se disuelve en agua y se precipita el dicromato sódico. A continuación se reduce éste:

$$Na_2Cr_2O_7 + 2C \xrightarrow{\text{Calor}} Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO$$

Después se reduce el óxido:

$$Cr_2O_3 + 2Al \xrightarrow{\text{Calor}} Al_2O_3 + 2Cr$$

El cromo es resistente a la corrosión, por lo que se utiliza para recubrimientos electrolíticos protectores. Se disuelve con bastante facilidad en HCl, H_2SO_4 y $HClO_4$ pero es pasiva en HNO_3.

COMPUESTOS DE CROMO

Las estereoquímicas más comunes de los compuestos de cromo son las siguientes:

Cr^{II}, Cr^{III} } Octaédrica, como en el $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ o $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$

Cr^{IV} Tetraédrica, como en el $Cr(O^tBu)_4$.

Cr^{V}, Cr^{VI} } Tetraédrica, como en el CrO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, CrO_3.

24-15
Compuestos binarios

Haluros. Los haluros de Cr^{II} anhidros se obtienen por acción de HCl, HBr o I_2 sobre el metal de 600 a 700° C o por reducción de los trihaluros con H_2 a 500-600° C. El $CrCl_2$ se disuelve en el agua formando una solución azul del ion Cr^{2+}.

El tricloruro violeta rojizo de $CrCl_3$ se obtiene por acción del $SOCl_2$ sobre el cloruro hidratado. La forma escamosa del $CrCl_3$ debe su aspecto a su estructura de capas.

El cloruro crómico forma aductos con ligandos donadores. El tetrahidrofuranato violeta, $CrCl_3 \cdot 3THF$, que cristaliza a partir de las soluciones formadas por reacción del zinc con $CrCl_3$ en THF, es una sustancia muy útil para preparar otros compuestos de cromo, como carbonilos o compuestos organometálicos.

Oxidos. El Cr_2O_3 α de color verde (estructura de corindón) se forma por combustión del Cr en O_2, o por descomposición térmica del CrO_3 o por tostado del óxido hidratado, $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$. Este último, que se denomina comúnmente "hidróxido crómico" aunque posee un contenido variable de agua, se precipita por adición de OH^- a soluciones de sales de Cr^{III}. El óxido hidratado es anfotérico, de modo que se disuelve fácilmente en ácido formando $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ y en álcali concentrado formando "cromitos".

El óxido de cromo y el cromo soportados sobre otros óxidos, como el Al_2O_3, son catalizadores importantes en una gran variedad de reacciones.

El *óxido de cromo (VI),* CrO_3, se obtiene como un precipitado rojo anaranjado añadiendo ácido sulfúrico a soluciones de $Na_2Cr_2O_7$. Es un compuesto inestable a temperaturas superiores a la de su punto de fusión (197° C), desprendiendo O_2 y formando Cr_2O_3. Su estructura consta de cadenas indefinidas de tetraedros CrO_4 que comparten vértices. Es soluble en agua y muy venenoso.

La interacción del CrO_3 con sustancias orgánicas es vigorosa y puede ser explosiva, aunque el CrO_3 se utiliza en química orgánica como oxidante, disuelto usualmente en ácido acético.

24-16
Química del cromo(II), d^4

La mejor preparación de soluciones acuosas azules de *ion cromoso* consiste en la disolución de Cr metálico eletrolítico en ácidos minerales diluidos. Las soluciones deben protegerse del aire (tabla 24-3, página 438) e incluso entonces, se descomponen a velocidades que varían con la acidez y con el tipo de anión presente, por reducción del agua con liberación de H_2.

Se han estudiado ampliamente los mecanismos de reducción de otros iones por el Cr^{2+}, puesto que los iones complejos de Cr^{3+} resultantes son inertes a la sustitución. De esta manera, se ha obtenido mucha información relativa a los estados de transición en los que el ligando actúa como puente (página 178).

El *acetato* de cromo(II), $Cr_2(O_2CCH_3)_4(H_2O)_2$, se precipita como sólido rojo cuando se añade una disolución de Cr^{2+} a otra de acetato sódico. Su estructura es la típica de complejos con grupos puente carboxilato y grupos terminales agua. La existencia de un enlace cuádruple Cr-Cr que consta de un componente σ, dos π y uno δ, típicos de los complejos que tienen carboxilatos puente y moléculas de agua terminales, véase 24-X, página 476, explica el corto enlace Cr-Cr, 2.36 Å y el diamagnetismo de la sustancia. Este fue el primer compuesto descubierto (1844) que contenía un enlace cuádruple.

24-17
Química del cromo(III), d^3

Complejos de cromo(III). Existen miles de complejos de cromo(III) que, con algunas excepciones, son todos 6-coordinados. La característica principal es su relativa inercia cinética en solución acuosa. A esto se debe el que puedan aislarse muchas especies complejas y el que una gran parte de la química clásica de los complejos estudiada por los primeros investigadores, en especial por S. M. Jorgensen y A. Werner, se refiere al cromo. Estas sustancias se conservan bien en solución, aun cuando sean termodinámicamente inestables.

El ion hexaaqua; $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ se presenta en numerosas sales como el hidrato violeta, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ y los alumbres, $M'Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Los dos isómeros restantes de los tres que posee el cloruro son el *trans*-$[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$, verde oscuro, que es la forma usual, y el $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$, verde pálido. El ion tiene carácter ácido y los hidroxoiones se condensan formando especies con grupos hidroxo como puentes:

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} \underset{H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} [Cr(H_2O)_5OH]^{2+}$$

$$\updownarrow$$

$$\left[(H_2O)_5Cr\begin{matrix} H \\ O \\ \diagup \quad \diagdown \\ \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \\ H \end{matrix}Cr(H_2O)_5\right]^{4+}$$

Por adición posterior de base se forman especies poliméricas solubles de peso molecular muy grande y, ocasionalmente, geles verde-oscuros del óxido hidratado.

Los complejos más numerosos son los de ligandos aminados que proporcionan ejemplos prácticamente de todas las clases de isomería posible en complejos octaédricos. Además de las especies mononucleares como por ejemplo $[CR(NH_3)_5Cl]^{2+}$, existen muchas polinucleares en las que dos o a veces más átomos metálicos están unidos por grupos hidroxo puentes o, con menos frecuencia, en un grupo lineal Cr-O-Cr. Un ejemplo representativo es el $[(NH_3)_5Cr(OH)Cr(NH_3)_5]^{5+}$

24-18
Química del cromo(IV), d^2, y cromo(V), d^1

Los más accesibles de estos raros estados de oxidación son aquellos que poseen enlaces al C, N y O. Una síntesis representativa es la siguiente:

$$CrCl_3{\cdot}(THF)_3 + 4LiCH_2SiMe_3 \overset{\text{éter}}{=} Li^+[Cr^{III}(CH_2SiMe_3)_4]^- + 3LiCl$$

$$[Cr(CH_2SiMe_3)_4]^- = Cr(CH_2SiMe_3)_4 + e$$

La oxidación del anión verde de Cr^{III} hasta el compuesto de Cr^{IV} soluble en petróleo de color púrpura puede realizarse con aire. Los alcóxidos y las dialquilamidas se obtienen de modo similar a partir del $CrCl_3{\cdot}(THF)_3$; ejemplo de este caso es el compuesto azul oscuro $Cr(OCMe_3)_4$.

En el caso del Cr^V se conocen algunos cromatos que contienen CrO_4^{3-}. Por reducción de CrO_3 con HCl concentrado en presencia de iones alcalinos a 0° C se obtienen las sales $M_2[Cr^VOCl_5]$.

24-19
Química del cromo (VI), d^0

Iones cromato y dicromato. En soluciones básicas y a pH superior a

6, el CrO_3 forma el ion *cromato* tetraédrico de color amarillo, $CrO_4{}^{2-}$. A pH comprendido entre 2 y 6 existe un equilibrio entre el $HCrO_4{}^-$ y el ion *dicromato* $Cr_2O_7{}^{2-}$ de color rojo anaranjado. A valores de pH inferiores a 1 la especie principal es el H_2CrO_4. Los equilibrios son los siguientes:

$$HCrO_4{}^- \rightleftharpoons CrO_4{}^{2-} + H^+ \qquad K = 10^{-5.9}$$
$$H_2CrO_4 \rightleftharpoons HCrO_4{}^- + H^+ \qquad K = 4.1$$
$$Cr_2O_7{}^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HCrO_4{}^- \qquad K = 10^{-2.2}$$

Además, existen los equilibrios correspondientes a la hidrólisis básica:

$$Cr_2O_7{}^{2-} + OH^- \rightleftharpoons HCrO_4{}^- + CrO_4{}^{2-}$$
$$HCrO_4{}^- + OH^- \rightleftharpoons CrO_4{}^{2-} + H_2O$$

El ion $CrO_4{}^-$ es tetraédrico; la *figura 24-2* muestra la estructura del ion $Cr_2O_7{}^{2-}$

1.78Å
131°
1.61Å

Figura 24-2 *Estructura del ion dicromato como se encuentra en el* $Na_2Cr_2O_7$.

Los equilibrios que dependen del pH son bastante lábiles y por adición de cationes que forman cromatos insolubles, por ejemplo, Ba^{2+}, Pb^{2+} o Ag^+, precipitan los cromatos en vez de los dicromatos. Solamente en el caso del HNO_3 y $HClO_4$, los equilibrios son los anteriores. Cuando se utiliza HCl, existe fundamentalmente una conversión cuantitativa en ion *clorocromato,* mientras que con ácido sulfúrico se forma un sulfato complejo:

$$CrO_3(OH)^- + H^+ + Cl^- \longrightarrow CrO_3Cl^- + H_2O$$
$$CrO_3(OH)^- + HSO_4{}^- \longrightarrow CrO_3(OSO_3)^{2-} + H_2O$$

Las soluciones ácidas de dicromato son oxidantes fuertes:

$$Cr_2O_7{}^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^\circ = 1.33 \text{ V}$$

En solución alcalina, el ion cromato es mucho menos oxidante:

$$CrO_4{}^- + 4H_2O + 3e = Cr(OH)_3(s) + 5OH^- \qquad E^\circ = 0.13 \text{ V}$$

El cromo(VI) no provoca la serie extensa y complicada de poliácidos y polianiones característicos de los óxidos de V^V, Mo^{VI} y W^{VI}, cuyo

carácter ácido es un poco menor. La razón de que esto ocurra radica quizá en la mayor extensión del enlace múltiple, Cr = O, en el caso del ion cromo que es más pequeño.

El *cloruro de cromilo,* CrO_2Cl_2, es un líquido rojo intenso que se forma por reacción del HCl y del óxido de cromo (VI):

$$CrO_3 + 2HCl \longrightarrow CrO_2Cl_2 + H_2O$$

o calentando dicromato con un cloruro de un metal alcalino en ácido sulfúrico concentrado:

$$K_2Cr_2O_7 + 4KCl + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2CrO_2Cl_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

Es un compuesto fotosensitivo, pero por otra parte bastante estable, que oxida mucho a la materia orgánica y se hidroliza en el agua formando $CrO_4{}^{2-}$ y HCl.

24-20
Peroxocomplejos de cromo(IV), (V) y (VI)

Al igual que los restantes metales de transición, en especial Ti, V, Nb, Ta, Mo y W, el cromo forma peroxocompuestos en altos estados de oxidación. Todos ellos son más o menos inestables, disueltos o no, y se descomponen lentamente con desprendimiento de O_2. Algunos son explosivos o inflamables en el aire.

Cuando las soluciones ácidas de dicromato se tratan con H_2O_2, aparece rápidamente un color azul intenso:

$$HCrO_4{}^- + 2H_2O_2 + H^+ \longrightarrow CrO(O_2)_2 + 3H_2O$$

La especie azul se descompone con bastante facilidad dando Cr^{3+}, pero puede extraerse en éter en el que resulta más estable. Por adición de piridina a la solución eterificada se obtiene el compuesto $pyCrO_5$. El complejo de piridina posee la estructura bis-peroxo que se muestra en la *figura 24-3a.*

Tratando las soluciones de cromatos alcalinos con H_2O_2 al 30%, se forman los peroxocromatos, rojo pardos, $M_3{}^ICrO_8$ (*figura 24-3b*). Son compuestos paramagnéticos que poseen un electrón desapareado.

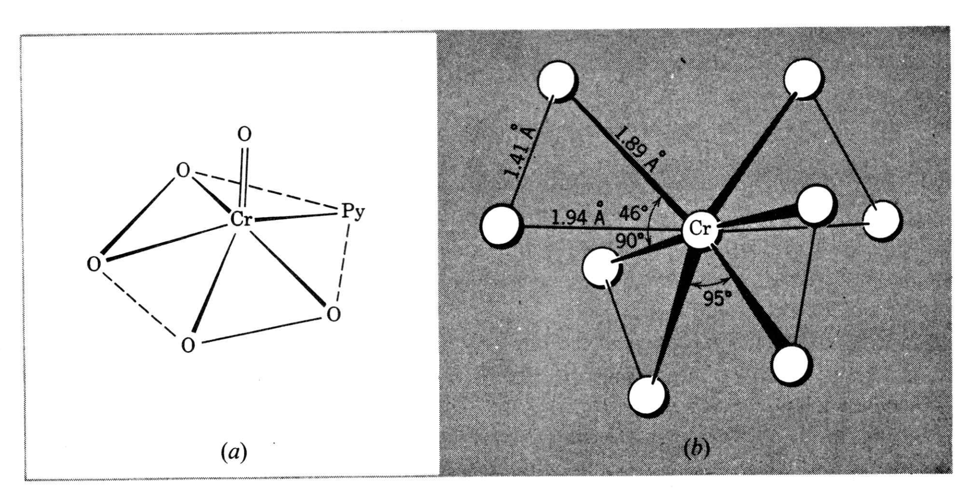


Figura 24-3 *(a) Estructura del* $CrO(O_2)_2 \cdot py$. *El poliedro de coordinación es aproximadamente una pirámide pentagonal con el oxígeno óxido en el vértice. (b) Estructura dodecaédrica del ion* CrO_8^{3-}, *un tetraperóxido complejo.*

MANGANESO

24-21
El elemento

El más alto estado de oxidación del manganeso corresponde al número total de electrones $3d$ y $4s$ pero sólo se presenta en los oxocompuestos MnO_4^-, Mn_2O_7 y MnO_3F. Estos compuestos muestran algunas analogías con los correspondientes de los halógenos.

El manganeso es relativamente abundante y se presenta en depósitos importantes, principalmente como óxidos, óxidos hidratados o el carbonato. A partir de estos compuestos o del Mn_3O_4 obtenido a su vez por tostado de los anteriores, puede obtenerse el metal por reducción con aluminio.

El manganeso es bastante electropositivo y se disuelve fácilmente en ácidos no oxidantes diluidos.

COMPUESTOS DE MANGANESO

Las estereoquímicas más usuales de los compuestos de manganeso son las siguientes:

Mn^{II}, Mn^{III}, Mn^{IV} } Octaédrica, como en el $Mn(H_2O)_6^{2+}$, $[Mnox_3]^{3-}$ y $MnCl_6^{2-}$

Mn^{VI}, Mn^{VII} } Tetraédrica, como en el MnO_4^{2-} y MnO_4^-.

24-22
Química del manganeso(II), d^5

Casi todas las sales manganosas son solubles en agua. Por adición de OH^- a las soluciones de Mn^{2+} se obtiene el *hidróxido* blanco y gelatinoso, que se oscurece rápidamente en el aire debido a la oxidación, como muestran los siguientes potenciales

$$MnO_2 \xrightarrow{-0.1\ V} Mn_2O_3 \xrightarrow{-0.2\ V} Mn(OH)_2$$

Por adición de SH^- se forma el MnS hidratado que se oxida a su vez en el aire tomando color pardo; por ebullición en ausencia de aire, la sustancia, de color rosa salmón, cambia de color hasta el verde, correspondiente al MnS cristalino. El sulfato, $MnSO_4$, es muy estable y puede utilizarse para el análisis de Mn ya que puede obtenerse por evaporación de las disoluciones sulfúricas hasta sequedad. El fosfato y el carbonato son difícilmente solubles. Las constantes de equilibrio para la formación de complejos manganosos son relativamente bajas, puesto que el ion Mn^{2+} no posee energía de estabilización del campo de ligandos (página 431). Sin embargo, los ligandos quelatantes como la etilendiamina, oxalato de $AEDT^{4-}$, forman complejos que pueden aislarse a partir de sus soluciones acuosas.

Las constantes de formación en solución acuosa de los complejos halogenados son muy bajas, por ejemplo,

$$Mn_{aq}{}^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons MnCl_{aq}{}^{+} \qquad K \approx 4$$

pero en etanol o ácido acético pueden aislarse sales de los complejos aniónicos de diversos tipos, tales como

$MnX_3{}^-$: Octaédricos, con estructura perovskita
$MnX_4{}^{2-}$: Tetraédricos (amarillos verdosos) u octaédricos poliméricos, con haluros como puente (rosas)
$MnCl_6{}^{4-}$: Sólo se conocen las sales de Na y K; son octaédricas

Los iones Mn^{2+} pueden ocupar huecos tetraédricos en ciertos vidrios y sustituyen al Zn^{II} en el ZnO. El Mn^{II} tetraédrico tiene un color amarillo verdoso bastante más intenso que el rosa del ion coordinado octaédricamente y muestra con frecuencia fluorescencia verde amarillenta intensa. Casi todas las sustancias fluorescentes que se emplean en el comercio, (fósforos), son compuestos de zinc, manganeso-activados, en los que algunos iones Mn^{II} sustituyen a otros de Zn^{II} en entornos octaédricos, como por ejemplo en el Zn_2SiO_4.

Unicamente los ligandos de campo fuerte dan lugar al apareamiento de spines como ocurre en los iones $[Mn(CN)_6]^{4-}$ y $[Mn(CNR)_6]^{2+}$, que sólo tienen un electrón desapareado.

24-23
Química del manganeso (III), d^4

Oxidos. Cuando se calienta cualquier óxido o hidróxido de manganeso a 1000° C, se forman cristales negros de *hausmannita,* Mn_3O_4, que posee la estructura de espinela $Mn^{II}Mn^{III}{}_2O_4$. Cuando se deja oxidar al aire $Mn(OH)_2$, se forma un óxido hidratado que produce MnO(OH) por desecación.

El aquaión manganeso(III). El ion mangánico puede obtenerse por oxidación electrolítica o con persulfato de soluciones de Mn^{2+} o por reducción de $MnO_4{}^-$. No puede obtenerse en concentraciones muy altas puesto que se reduce en el agua (tabla 24-3). Asimismo, posee una fuerte tendencia a la hidrólisis y a la desproporcionación en disolución débilmente ácida:

$$2Mn^{3+} + 2H_2O = Mn^{2+} + MnO_2(s) + 4H^+ \qquad K \approx 10^9$$

El *acetilacetonato* cristalino de color pardo oscuro, $Mn(acac)_3$, se obtiene fácilmente por oxidación de soluciones básicas en Mn^{2+} con O_2 o Cl_2 en presencia de acetilacetona.

El acetato básico oxocentrado (página 440), que se obtiene por reacción del $KMnO_4$ con acetato de Mn^{II} en ácido acético, oxida las olefinas a lactonas. Se emplea en la industria para oxidar el tolueno a fenol.

Los complejos de manganeso (III) y (IV) son importante probablemente en la fotosíntesis, en la que el desprendimiento de oxígeno depende del manganeso.

24-24
Química del manganeso(IV), d^3, y manganeso (V), d^2

El único compuesto realmente importante de Mn^{IV} es el *dióxido de manganeso,* un sólido cuyo color oscila entre el gris y el negro y que se encuentra en la naturaleza como *pirolusita.* Cuando se obtiene por reacción del oxígeno con el manganeso a altas temperaturas adopta la estructura rutilo que aparece en muchos otros óxidos MO_2, por ejemplo, los de Ru, Mo, W, Re, Os, Ir y Rh. Sin embargo, cuando se obtiene normalmente como por ejemplo, calentando $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ al aire, es un compuesto no estequiométrico. Por reducción de $KMnO_4$ en solución acuosa básica se obtiene una forma hidratada.

Excepto cuando se calienta, el dióxido de manganeso es inerte en la mayoría de los ácidos, pero no se disuelve para formar Mn^{IV} en solución, sino que funciona como agente oxidante de un modo que en cada caso depende del ácido empleado. Con HCl se desprende cloro:

$$MnO_2(s) + 4H^+ + 4Cl^- = Mn^{2+} + 2Cl^- + Cl_2 + 2H_2O$$

Con ácido sulfúrico a 110° C se desprende oxígeno y se forma un sulfato ácido de Mn^{III}. El dióxido de manganeso hidratado se emplea en química orgánica para oxidar alcoholes y otros compuestos.

El Mn^{V} es poco conocido excepto en los "hipomanganatos" de color azul vivo que se forman por reducción del permanganato con un exceso de sulfito.

24-25
Química del manganeso(VI), d^1 y (VII), d^0

El manganeso(VI) se conoce sólo en el ion *manganato*, MnO_4^{2-}, de color verde intenso. Se forma por oxidación del MnO_2 en KOH fundido con KNO_3 o aire.

El ion manganato es estable únicamente en soluciones muy básicas. En soluciones ácidas, neutras o ligeramente básicas, se desproporciona fácilmente de acuerdo con la ecuación

$$3MnO_4^{2-} + 4H^+ = 2MnO_4^- + MnO_2(s) + 2H_2O \qquad K \approx 10^{58}$$

El manganeso(VII) se conoce mejor en forma de sales del *ion permanganato*. El $KMnO_4$ se fabrica por oxidación electrolítica de una solución básica de K_2MnO_4. Soluciones acuosas de MnO_4^- pueden prepararse por oxidación de otras del ion Mn^{II} con agentes oxidantes muy poderosos como PbO_2 o $NaBiO_3$. El ion es de color púrpura intenso y las sales cristalinas resultan casi negras.

Las soluciones de permanganato son intrínsecamente inestables, descomponiéndose en forma lenta pero en gran cantidad en medio ácido:

$$4MnO_4^- + 4H^+ \longrightarrow 3O_2(g) + 2H_2O + 4MnO_2(s)$$

En soluciones neutras o ligeramente alcalinas y en la oscuridad, la descomposición es inconmensurablemente lenta. Se cataliza por la luz, por lo que las soluciones usuales de permanganato deben conservarse en frascos oscuros.

En solución básica, el permanganato es un agente oxidante poderoso:

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2(s) + 4OH^- \qquad E^\circ = +1.23 \text{ V}$$

Sin embargo, en medio básico muy fuerte y con exceso de MnO_4^-, se forma el ion manganato:

$$MnO_4^- + e = MnO_4^{2-} \qquad E^\circ = +0.56 \text{ V}$$

En solución *ácida* el permanganato se reduce a Mn^{2+} por acción de un exceso de agente reductor:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^\circ = +1.51\ V$$

pero puesto que el MnO_4^- oxida al Mn^{2+}:

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O = 5MnO_2(s) + 4H^+ \qquad E^\circ = +0.46\ V$$

el producto que resulta en presencia de un exceso de permanganato es el MnO_2. La adición de pequeñas cantidades de $KMnO_4$ al H_2SO_4 concentrado produce una solución verde clara que se cree que contiene el ion plano MnO_3^+;

$$KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightleftharpoons K^+ + MnO_3^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^-$$

Usando mayores cantidades de $KMnO_4$, se separa el aceite peligrosamente explosivo, Mn_2O_7. Puede extraerse con CCl_4 o clorofluorocarburos, en los que es razonablemente estable y seguro.

HIERRO

24-26
El elemento

Este elemento es el primero en el que no existe un estado de oxidación tan alto que iguale al número total de electrones de la capa de valencia, que en este caso es ocho. El estado de oxidación seis, que es el más alto que se conoce, es raro. Incluso el estado trivalente que tenía su máxima importancia en el cromo, cede su lugar al divalente.

El hierro es el metal más abundante después del Al y el cuarto elemento más frecuente en la corteza terrestre. Se cree que el núcleo terrestre se compone fundamentalmente de Fe y Ni. Los minerales principales son *hematites,* Fe_2O_3, *magnetita,* Fe_3O_4, *limonita,* FeO(OH) y *siderita,* $FeCo_3$.

El hierro puro es bastante reactivo. En el aire húmedo se oxida con rapidez formando un óxido férrico hidratado (herrumbre) que no sólo no lo protege sino que lo separa en escamas, exponiendo al aire nuevas superficies metálicas. El hierro finamente dividido es pirofórico.

El metal se disuelve fácilmente en los ácidos minerales diluidos. En medios ácidos no oxidantes y en ausencia de aire se forma Fe^{II}, pero en presencia de aire o cuando se emplea HNO_3 diluido y caliente, parte del Fe^{II} pasa a Fe^{III}. El hierro se pasiva en medios muy oxidantes como HNO_3 concentrado o ácidos que contienen dicromato. Se altera poco por el agua y por soluciones diluidas de OH^-, exentas de aire, pero el NaOH concentrado y caliente lo ataca (véase después).

COMPUESTOS DE HIERRO

Las estereoquímicas principales de los compuestos de hierro son las siguientes:

Fe^{II}, Fe^{III} } Octaédrica, como en el $Fe(OH)_2$, $Fe(H_2O)_6{}^{2+}$, $Fe(CN)_6{}^{4-}$, $Fe(H_2O)_6{}^{3+}$, $Fe(acac)_3$.

24-27
Compuestos binarios

Oxidos e hidróxidos. Por adición de OH^- a las soluciones de Fe^{2+} se forma el *hidróxido* verde pálido, que se oxida muy fácilmente en el aire, transformándose en óxido férrico hidratado de color pardo rojizo.

El $Fe(OH)_2$, que es un verdadero hidróxido con estructura de $Mg(OH)_2$ es ligeramente anfotérico. Al igual que el Fe, se disuelve en NaOH concentrado y en caliente, de cuyas soluciones se obtienen cristales azules del compuesto $Na_4[Fe^{II}(OH)_6]$.

Por ignición del oxalato de Fe^{II} se obtiene el *óxido,* FeO, en forma de polvo pirofórico negro: usualmente es un compuesto no estequiomêtrico, $Fe_{0,95}O$, lo que significa que contiene un poco de Fe^{III} Por adición de OH^- a soluciones férricas se obtiene una masa gelatinosa de color pardo rojizo que se denomina comúnmente hidróxido férrico pero que es en realidad el *óxido hidratado* $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. Esta sustancia existe en formas diversas; una de ellas, FeO(OH), se presenta en el mineral *lepidocrocita* y puede obtenerse por hidrólisis del cloruro férrico a altas temperaturas. Calentando a 200° C los óxidos hidratados se forma $Fe_2O_{3\text{-}\alpha}$ que se presenta en el mineral *hematites.* Este tiene la estructura de corindón formada por un empaquetamiento hexagonal compacto, *ehc* de átomos de O, y Fe^{3+} en los intersticios octaédricos.

El óxido cristalino negro, Fe_3O_4, que es un óxido mixto de Fe^{II} -Fe^{III}, se presenta en la naturaleza como *magnetita* y puede obtenerse por calcinación del Fe_2O_3 a temperaturas superiores a los 1400° C. Tiene estructura de espinela inversa (página 120).

Cloruros. Se utilizan como materiales de partida para la síntesis de otros compuestos de hierro. El *cloruro ferroso* anhidro se obtiene pasando HCl gaseoso sobre polvo de hierro en caliente, por reducción del $FeCl_3$ con hierro en tetrahidrofurano o tratando a reflujo $FeCl_3$ en clorobenceno. Es un sólido de color verde muy ligero, casi blanco.

Cloruro férrico. Se obtiene por reacción del cloro con hierro en caliente en forma de cristales pardo rojizos casi negros. Aunque en fase gaseosa existen dímeros Fe_2Cl_6, en estado cristalino la estructura no es molecular y existen iones Fe^{III} que ocupan 2/3 de los huecos octaédricos en capas alternadas de iones Cl.

El cloruro férrico se hidroliza con bastante facilidad en el aire húmedo. Es soluble en los éteres y en otros disolventes polares.

24-28
Química del hierro(II), d^6

El ion ferroso, $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ da lugar a muchas sales cristalinas. La sal de

Mohr, $(NH_4)_2SO_4 \cdot [Fe(H_2O)_6] \cdot SO_4$ es razonablemente estable frente al aire y pérdidas de agua; y se utiliza comúnmente para preparar soluciones normales de Fe^{II}, en análisis volumétrico y como sustancia calibrante en medidas magnéticas. Por el contrario, el $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ efloresce lentamente y se vuelve amarillo parduzco cuando se expone al aire.

Por adición de HCO_3^- o SH^- a soluciones acuosas de Fe^{2+}, precipitan $FeCO_3$ y FeS, respectivamente. El ion Fe^{2+} se oxida por el aire en medio ácido hasta Fe^{3+}. Con ligandos diferentes al agua presente, pueden ocurrir grandes cambios en los potenciales, por lo que el sistema Fe^{II} y Fe^{III} es un ejemplo excelente del efecto que ejercen los ligandos sobre las estabilidades relativas de los estados de oxidación:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e = [Fe(CN)_6]^{4-} \qquad E^\circ = 0.36 \text{ V}$$

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + e = [Fe(H_2O)_6]^{2+} \qquad E^\circ = 0.77 \text{ V}$$

$$[Fe\, fen_3]^{3+} + e = [Fe\, fen_3]^{2+} \qquad E^\circ = 1.12 \text{ V}$$

Complejos. Los complejos octaédricos son paramagnéticos en general, requiriéndose campos de ligandos bastante fuertes para producir apareamiento de spines. Los iones complejos $[Fe(CN)_6]^{4-}$ y $[Fe\, dipy_3]^{2+}$ son diamagnéticos. La formación de los complejos rojos 2,2-bipiridina y 1,10-fenantrolina se emplea como prueba del Fe^{2+}.

Se conocen algunos complejos tetraédricos como el $FeCl_4^{2-}$. Entre los complejos más importantes se encuentran los que participan en sistemas biológicos (capítulo 31) o se utilizan como modelos de éstos. Un compuesto importante del hierro(II) es el ferroceno (sección 29-14).

24-29
Química del hierro(III), d^5

El hierro(III) forma sales cristalinas con casi todos los aniones diferentes a aquellos que, como el ioduro, restan incompatibles debido a sus propiedades reductoras:

$$Fe^{3+} + I^- = Fe^{2+} + \tfrac{1}{2}I_2$$

Las sales como el $Fe(ClO_4)_3 \cdot 10H_2O$ que contienen el aquaión férrico $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ tienen colores que varían entre el rosa pálido y el prácticamente blanco; el aquaión es de color púrpura pálido. A menos que las soluciones de Fe^{3+} sean muy ácidas, se produce hidrólisis y las soluciones son generalmente amarillas, debido a la formación de hidroxo especies que poseen bandas de transferencia de carga en la región ultravioleta que se traslapa con la visible.

Los equilibrios iniciales de la hidrólisis son

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} = [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+ \qquad K = 10^{-3.05}$$

$$[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} = [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+ + H^+ \qquad K = 10^{-3.26}$$

$$2[Fe(H_2O)_6]^{3+} = [Fe(H_2O)_4(OH)_2Fe(H_2O)_4]^{4+} + 2H^+ \qquad K = 10^{-2.91}$$

La especie binuclear de la tercera ecuación posee probablemente la estructura (24-III).

H_2O, H_2O, H, OH_2, OH_2 / Fe – O – Fe / H_2O, H_2O, H, OH_2, OH_2

24-III

Observando las constantes anteriores se aclara la gran extensión de la hidrólisis incluso a pH comprendidos entre 2 y 3. Para la obtención de soluciones que contengan un ~ 99% de $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, el pH debe ser de cero. Cuando éste se eleva a ~ 2-3 se forman especies más fuertemente condensadas que la dinuclear, alcanzándose lentamente el equilibrio y formándose con rapidez geles coloidales. Finalmente precipita Fe_2O_3.

El ion férrico tiene gran afinidad por el F^-:

$$Fe^{3+} + F^- = FeF^{2+} \qquad K_1 \approx 10^5$$

$$FeF^{2+} + F^- = FeF_2^+ \qquad K_2 \approx 10^5$$

$$FeF_2^+ + F^- = FeF_3 \qquad K_3 \approx 10^3$$

Las constantes correspondientes a los clorocomplejos valen solamente ~ 10, ~ 3 y ~ 0,1, respectivamente. En HCl muy concentrado se forma el ion tetraédrico $FeCl_4^-$, del que pueden aislarse las sales con grandes cationes. El color rojo intenso de los complejos con SCN^- se utiliza como prueba cualitativa y cuantitativa para el ion férrico; el $Fe(SCN)_3$ y/o el $Fe(SCN)_4^-$ pueden extraerse en éter. Sin embargo, el ion fluoruro destruye este color. Los iones FeF_6^{3-} se conocen en estado sólido pero en solución sólo se encuentran especies con pocos átomos de F.

En contraste con el $[Fe(CN)_6]^{4-}$, el ion hexacianoferrato, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ es muy venenoso debido a la rápida disociación de los iones CN, mientras que el $[Fe(CN)_6]^{4-}$ no es lábil.

El Fe(III) tiene poca afinidad para el NH_3 y las aminas excepto en los casos de agentes quelatantes como el $AEDT^{4-}$, 2,2-bipiridina y 1,10-fenantrolina, que producen campos de ligandos lo bastante fuertes como para provocar el apareamiento de spines (véase Fe^{II}), formándose entonces iones tan estables que pueden aislarse por interacción con grandes aniones.

Algunas hidroxo y oxoespecies de tipo puente, una de las cuales se mencionó anteriormente, poseen gran interés, puesto que pueden mostrar

propiedades magnéticas no usuales debidas al acomplamiento de los átomos de hierro a través de las especies puente. Un ejemplo es el complejo bisalicilaldehídoetilendiiminato, [Fe salen]$_2$O que posee un grupo Fe–O–Fe no lineal, mientras que el Fe(salen)Cl puede formar complejos mono y binucleares (24-IV). El último tiene un acoplamiento antiferromagnético acentuado entre los átomos de Fe.

24-IV

24-30
Química del hierro(IV) y (V)

En el caso del Fe^{IV} se conocen pocos complejos, como $[Fe(S_2CNR_2)_3]^+$ y $[Fe\ diars_2Cl_2]^{2+}$, y el compuesto alquílico soluble no usual, Fe(1-norbornilo)$_4$ (sección 29-11). No se conocen complejos estables de Fe^V.

El compuesto más conocido de hierro(VI) es el oxoanión FeO_4^{2-} que se obtiene por oxidación con cloro de suspensiones de $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ en NaOH concentrado o fundiendo polvo de hierro con KNO_3. El ion rojo púrpura es paramagnético con dos electrones desapareados. Las sales de Na y K son bastante solubles pero la sal de Ba puede precipitar. El ion es relativamente estable en solución básica, pero se descompone en solución neutra o ácida de acuerdo con la ecuación

$$2FeO_4^{2-} + 10H^+ = 2Fe^{3+} + \tfrac{3}{2}O_2 + 5H_2O$$

Se trata de un agente oxidante aún más fuerte que el MnO_4^- y oxida el NH_3 a N_2, el Cr^{II} a CrO_4^{2-} y también las aminas primarias y alcoholes a aldehídos.

COBALTO

24-31
El elemento

En el Co se mantienen las tendencias hacia la disminución de la estabilidad

de los estados de oxidación muy altos y hacia el aumento de la del estado II frente al III, que ya ocurría a lo largo de la serie Ti, V, Cr, Mn y Fe. Se conocen pocos compuestos del estado de oxidación más alto, que es ahora el IV. El Co(III) es relativamente inestable en los compuestos simples, pero los complejos de spin bajo son muy numerosos y estables, en especial cuando los átomos donadores (usualmente N), hacen fuertes contribuciones al campo de ligandos. También existen numerosos compuestos de Co^{I}, estado de oxidación que se conoce mejor en el cobalto que en cualquier otro elemento de la primera serie de transición con excepción del cobre. Todos los complejos de Co^{I} tienen ligandos ácidos π (capítulo 28).

El cobalto se presenta siempre asociado con el Ni y generalmente también con el As. Las fuentes principales de cobalto son los "speisses", que son los residuos de la fundición de los minerales arsenicales de Ni, Co y Pb.

El cobalto es relativamente poco reactivo, aunque se disuelve lentamente en los ácidos minerales diluidos.

COMPUESTOS DE COBALTO

Las estereoquímicas principales que se encuentran en los compuestos de cobalto son las siguientes:

Co^{II} { Tetraédrica, como en el $CoCl_4{}^{2-}$, $CoCl_2(PEt_3)_2$
Octaédrica, como en el $Co(H_2O)_6{}^{2+}$

Co^{III} Octaédrica, como en el $Co(NH_3)_6{}^{3+}$

24-32
Química del cobalto (II), d^7

La disolución de Co, del hidróxido o el carbonato en ácidos diluidos produce el aquaión $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, que forma muchas sales hidratadas. Por adición de OH^- sobre Co^{2+} se obtiene el *hidróxido,* que puede ser azul o rosa dependiendo de las condiciones; es un compuesto débilmente anfotérico que se disuelve en OH^- muy concentrado formando una solución azul que contiene el ion $[Co(OH)_4]^{2-}$.

Complejos. Los complejos de Co^{II} más comunes pueden ser octaédricos o tetraédricos. Los dos tipos se diferencian muy poco en estabilidad y, con el mismo ligando, ambos se encuentran en equilibrio. Así, en el agua, existe una concentración pequeña y finita del ion tetraédrico

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} \rightleftharpoons [Co(H_2O)_4]^{2+} + 2H_2O$$

Por adición de un exceso de Cl^- a las soluciones rosa del aquaión, se forma fácilmente la especie tetraédrica azul

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 4Cl^- = [CoCl_4]^{2-} + 6H_2O$$

Los iones haluro, pseudohaluro y OH^- forman los complejos tetraédricos $CoX_4{}^{2-}$. El cobalto(II) forma complejos tetraédricos más fácilmente que cualquier otro ion metálico de transición. El Co^{2+} es el único ion d^7 que se encuentra usualmente en este estado de oxidación. Para el caso de un ion d^7, las energías de estabilización del campo de ligandos favorecen la configuración octaédrica con respecto a la tetraédrica en una extensión más pequeña (véase la tabla 23-2, página 430) que para cualquier otra configuración d^n $(1 < n < 9)$. Este argumento es válido sólo cuando se compara el comportamiento de un ion metálico con otro y no lo es para establecer las estabilidades absolutas de las configuraciones de cualquier ion determinado.

24-33
Química del cobalto(III)

En ausencia de agentes complejantes, la oxidadación del $Co(H_2O)_6{}^{2+}$ es muy desfavorable (tabla 24-3, página 438) y el Co^{3+} se reduce en el agua. Sin embargo, la oxidación electrolítica o por el O_3 de soluciones ácidas frías de $Co(ClO_4)_2$, produce el aquaión $[Co(H_2O)_6]^{3+}$, en equilibrio con el $[Co(OH)(H_2O)_5]^{2+}$. A O° C, la vida media de estos iones diamagnéticos es de un mes aproximadamente. En presencia de agentes complejantes como NH_3, aumenta considerablemente la estabilidad del Co^{III}:

$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e = [Co(NH_3)_6]^{2+} \qquad E^\circ = 0.1 \text{ V}$$

En presencia de ion OH^-, el hidróxido cobaltoso se oxida fácilmente al aire a óxido hidratado negro:

$$CoO(OH)(s) + H_2O + e = Co(OH)_2(s) + OH^- \qquad E^\circ = 0.17 \text{ V}$$

El ion Co^{3+} posee una afinidad particular por los donadores de N tales como NH_3, en, AEDT, –NCS, etc. y sus complejos son muy numerosos. Por lo general sufren reacciones de intercambio de ligandos de modo relativamente lento, al igual que el Cr^{3+} y Rh^{3+}, que se han estudiado mucho desde los tiempos de Werner y Jorgensen. Una gran parte de nuestro conocimiento de la isomería, modos de reacción y propiedades generales de complejos octaédricos como clase, está basado en los estudios de los complejos de Co^{III}. Todos los complejos de Co^{III} que se conocen son octaédricos.

Los complejos de Co(III) se sintetizan por oxidación del Co^{2+} en solución y en presencia de los ligandos. Se utilizan oxígeno o peróxido de hidrógeno y un catalizador como el carbón activo. Por ejemplo,

$$4Co^{2+} + 4NH_4{}^+ + 20NH_3 + O_2 \longrightarrow 4[Co(NH_3)_6]^{3+} + 2H_2O$$

$$4Co^{2+} + 8en + 4en{\cdot}H^+ + O_2 = 4[Co\,en_3]^{3+} + 2H_2O$$

Por una reacción similar a la anterior y en presencia de HCl se obtiene la sal verde *trans*-$[Co\ en_2Cl_2][H_5O_2]Cl_2$, que puede isomerizarse al isómero púrpura *cis,* racémico, por evaporación de una solución neutra acuosa a temperaturas de 90-100° C. Los dos isómeros *cis* y *trans* se hidrolizan cuando se calientan en el agua:

$$[Co\ en_2Cl_2]^+ + H_2O \longrightarrow [Co\ en_2Cl(H_2O)]^{2+} + Cl^-$$

$$[Co\ en_2Cl(H_2O)]^{2+} + H_2O \longrightarrow [Co\ en_2(H_2O)_2]^{3+} + Cl^-$$

y mediante tratamiento con soluciones de otros aniones se convierten en especies diferentes $[Co\ en_2X_2]^+$, por ejemplo,

$$[Co\ en_2Cl_2]^+ + 2NCS^- \longrightarrow [Co\ en_2(NCS)_2]^+ + 2Cl^-$$

La reacción inicial de Co^{II} con oxígeno puede implicar la adición oxidativa (sección 30-2) de O_2 al Co^{II} para dar una especie transitoria de Co^{IV} que reacciona luego con Co^{II} para producir una especie binuclear con grupos *peroxo-puentes:*

$$L_nCo^{2+} + O_2 \longrightarrow L_nCo^{IV}\langle{}^{O^{2+}}_{O}$$

$$L_nCo^{IV}\langle{}^{O^{2+}}_{O} + L_nCo^{2+} \longrightarrow L_nCo{-}O{-}O{-}CoL_n{}^{4+}$$

Se han aislado complejos como

$[(NH_3)_5CoOOCo(NH_3)_5]^{4+}$ o $[(NC)_5CoO\ OCo(CN)_5]^{6-}$,

aunque estos iones se descomponen con bastante rapidez en agua o en los ácidos. Las especies de cadena abierta

$[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]^{4+}$

pueden ciclarse en presencia de base a

$$\left[(NH_3)_4Co\langle{}^{O—O}_{NH_2}\rangle Co(NH_3)_4\right]^{3+}$$

Estas peroxo especies de cadena abierta o cíclicas contienen Co^{III} de spin bajo e iones peróxido $O_2{}^{2-}$ de tipo puente.

Los complejos binucleares que contienen O_2 como puente pueden oxidarse con frecuencia en una etapa monoelectrónica. Los iones resultantes fueron preparados en primer lugar por Werner, quien los denominó

peroxo-complejos puente de Co^{III} y Co^{IV}. Sin embargo, los datos de rse han mostrado que el único electrón desapareado se distribuye por igual sobre *los dos* iones cobalto, por lo que se considera que dicho electrón pertenece formalmente al ion superóxido O_2^- pero se encuentra deslocalizado sobre el grupo plano Co^{III}-O-O-Co^{III}. Las estructuras (*figura 24-4*), muestran que la distancia O-O está próxima a la del ion O_2^- (1,28) y es mucho más corta que la distancia que existe en los peroxo-complejos (1,47 Å).

Aunque no se sabe que los complejos que contienen cobalto intervengan en el metabolismo del oxígeno, existen algunos que proporcionan modelos del enlace metal-a-oxígeno en sistemas biológicos. Los complejos que sufren oxigenación y desoxigenación *reversible* son muy interesantes en solución. Los complejos de tipo base Schiff tales como Co(acacen) (24-V) en dimetilformamida o piridina toman reversiblemente O_2 a temperaturas inferiores a O° C, por ejemplo,

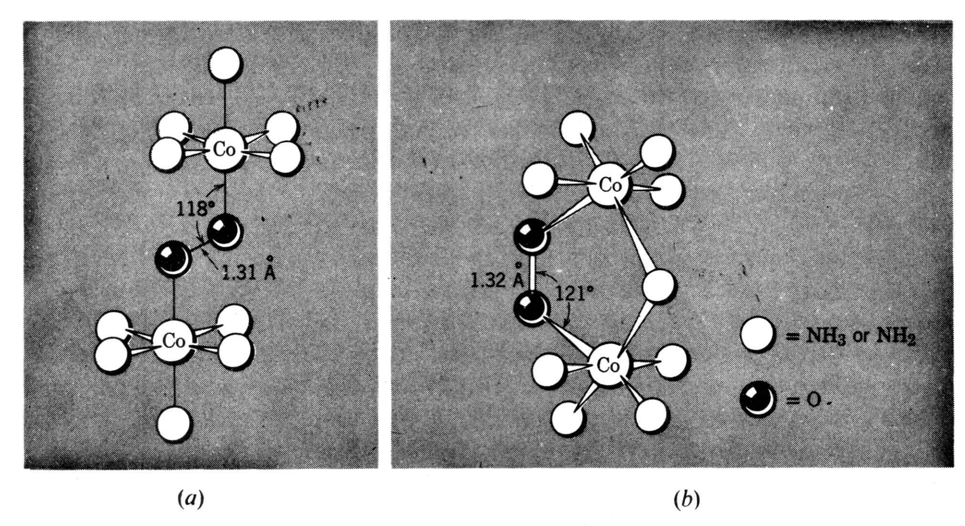
H_3C, H_2C—CH_2, CH_3, N, N, Co, O, O, H_3C, CH_3

$$\text{24-V} + \text{DMF} + O_2 \longrightarrow \text{Co(acacen)(DMF)}O_2 \qquad K = 2.1 \text{ at } -10^\circ\text{C}$$

24-V

El complejo inicial posee un electrón desapareado, al igual que los aductos de oxígeno, pero los datos de rse indican que en los últimos, el electrón se encuentra fuertemente localizado en los átomos de oxígeno. También existe una banda de absorción en el infrarrojo que se debe a una vibración de tensión O-O. Los aductos pueden considerarse como complejos octaédricos de spin bajo de Co^{III} que contienen un ion superóxido (O_2^-) coordinado. La cadena Co-O-O es angular. Esta formulación es similar a la propuesta por Pauling para la oxohemoglobina. En un segundo tipo de complejo se supone la formación reversible de puentes de oxígeno, Co–O-O-Co, que son similares a los que se estudiaron.

Respecto a la oxidación que se verifica en soluciones ácidas, se observa finalmente que los carboxilatos de Co(III) catalizan no solamente la oxidación de las cadenas laterales alquílicas de los hidrocarburos aromáticos, sino incluso las de los alcanos. En la oxidación comercial de tolueno a fenol, se utiliza un proceso en el que el cobalto actúa como catalizador. No se conoce con seguridad la naturaleza real del "acetato cobáltico", un material verde que se obtiene por oxidación con ozono de acetato de Co^{2+} en ácido acético; sin embargo, la piridina puede convertir a este compuesto en una especie oxo-centrada similar a las que se conocen para otros carboxilatos de M^{III} (página 429).



(*a*) (*b*)

Figura 24-4 *Las estructuras de (a)* $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]^{5+}$

y (b) $\left[(HN_3)_4Co\begin{matrix} O_2 \\ \\ NH_2 \end{matrix}Co(NH_3)_4\right]^{4+}$

.Existe coordinación octaédrica alrededor de cada ion cobalto y los ángulos y las distancias que aparecen en la figura están de acuerdo con la suposición de que hay presentes grupos superoxo. El anillo de cinco miembros en (b) es esencialmente plano.

24-34
Complejos de cobalto(I), d^8

Con la excepción de la vitamina B_{12} reducida y de los modelos de este sistema (sección 31-11) que parecen ser especies de Co^I, todos los compuestos de Co^I contienen ligandos de tipo ácido π (capítulo 28). La coordinación es bipiramidal trigonal o tetraédrica. Por lo general, los compuestos se obtienen por reducción de $CoCl_2$ en presencia del ligando utilizando agentes tales como N_2H_4, Zn, $S_2O_4{}^{2-}$ o alquilos de Al.

Son ejemplos representativos $CoH(N_2)(PPh_3)_3$, $[Co(CNR)_5]^+$, y $CoCl(PR_3)_3$.

NIQUEL

24-35
El elemento

En este elemento continúa la tendencia a disminuir la estabilidad de los

estados de oxidación elevados, de manera que el único estado que se presenta usualmente es el Ni^{II}, existiendo algunos compuestos que contienen de manera *formal* Ni^{III} y Ni^{IV}. La simplicidad relativa de la química del níquel, en términos del número de oxidación, está compensada por la complejidad considerable en números de coordinación y geometrías.

El níquel se presenta combinado con arsénico, antimonio y azufre en la *millerita*, NiS, y en la *garnierita*, un silicato de níquel y magnesio de composición variable. El níquel se encuentra también aleado con el hierro en los meteoritos; se cree que el interior de la Tierra contiene grandes cantidades de níquel. En general, el mineral se quema al aire para que se forme NiO, que se reduce a Ni con C. El níquel se purifica usualmente por electrodeposición, pero todavía se emplea el proceso de carbonilación para obtener algún níquel de alta pureza. El monóxido de carbono reacciona con níquel impuro a 50° C y presión ordinaria o con mata de níquel-cobre en condiciones más extremas, formándose $Ni(CO)_4$ a partir del cual se obtiene el metal con una pureza del 99.90 al 99.99% por descomposición térmica a 200° C.

Cuando está compacto, el níquel es bastante resistente al ataque del aire o del agua a temperaturas normales por lo que con frecuencia se deposita por electrólisis como recubrimiento protector. Se disuelve fácilmente en los ácidos minerales diluidos. El metal o las aleaciones con un gran porcentaje de éste se utilizan para manejar F_2 y otros fluoruros corrosivos. El metal finalmente dividido reacciona con el aire y puede ser pirofórico. En este estado absorbe grandes cantidades de hidrógeno; algunas formas especiales del níquel, por ejemplo, níquel Raney, se utilizan para reducciones.

COMPUESTOS DE NIQUEL

24-36
Química del níquel(II), d^8

Los compuestos binarios como el NiO, $NiCl_2$, etc., no necesitan comentario especial.

El níquel(II) forma un gran número de *complejos* con números de coordinación 6, 5 y 4; todos ellos adoptan los tipos estructurales principales, es decir, los octaédrico, bipiramidal trigonal, tetraédrico y plano cuadrado. Resulta un hecho característico que entre estos tipos de estructuras existan con frecuencia equilibrios complicados que en general dependen de la temperatura y a veces de la concentración.

Especies exacoordinadas. La más común es el aquaión verde $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ que se forma disolviendo Ni, $NiCO_3$, etc., en los ácidos y que produce sales como $NiSO_4 \cdot 7H_2O$.

Las moléculas de agua del aquaión pueden desplazarse fácilmente, en especial por las aminas, formándose complejos como *trans*-$[Ni(H_2O)_2$

$(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ o $[Ni\ en_3]^{2+}$. Estos complejos aminados usualmente son azules o púrpura debido a los desplazamientos de las bandas de absorción que se producen cuando el H_2O se sustituye por un ligando de campo más fuerte (véase la página 425).

Especies tetracoordinadas. La mayoría de estos complejos son plano-cuadrados. Este hecho es consecuencia de la configuración d^8, ya que la disposición de ligandos en un plano da lugar a que uno solo de los orbitales *d*, ($d_{x^2-y^2}$), posea una energía muy grande y los ocho electrones ocupen los otros cuatro orbitales *d*, dejando vacante aquel orbital fuertemente antienlazante. Por otra parte, en la coordinación tetraédrica la ocupación de orbitales antienlazantes es inevitable. En los sistemas d^8 congéneres, Pd^{II} y Pt^{II}, este factor llega a ser tan importante que no se forma ningún complejo tetraédrico.

Los complejos planos de Ni^{II} son así invariablemente diamagnéticos. Con frecuencia son rojos, amarillos o pardos debido a la presencia de una banda de absorción de intensidad media ($E \sim 60$) en el intervalo 450-600 nm.

Probablemente el ejemplo más conocido es el compuesto rojo *bis(dimetilglioximato) de níquel(II)*, $Ni(dmgH)_2$, que se utiliza en la determinación gravimétrica del níquel y que precipita por adición de solución etanólica de $dmgH_2$ a disoluciones amoniacales de níquel(II). Posee la estructura (24-VI) en la que el enlace de H es simétrico, pero estas unidades se *empaquetan* unas sobre otras en el cristal. En este caso y en el de los complejos plano cuadrados similares de Pd^{II} y Pt^{II} (sección 25-28) se ha encontrado evidencia de interacción metal-metal, incluso aunque la distancia en el empaquetamiento sea demasiado larga para que exista un enlace verdadero.

24-VI

24-VII

Complejos plano-cuadrados similares se forman por ciertos cetoenolatos-β, por ejemplo (24-VII), por ligandos monodentados de tipo ácido π, como por ejemplo $NiBr_2(PEt_3)_2$, y por CN^- y SCN^-. El ciano-complejo $Ni(CN)_4^{2-}$ se forma fácilmente por adición de CN^- a $Ni^{2+}(aq)$. El compuesto verde $Ni(CN)_2$ que precipita primero, se redisuelve para dar el ion amarillo que puede aislarse como, por ejemplo, $Na_2[Ni(CN)_4]\cdot 3H_2O$. Por adición de un exceso de CN^- se forma el ion rojo $[Ni(CN)_5]^{3-}$ que sólo puede precipitarse cuando se emplean grandes cationes.

Complejos tetraédricos. Son menos comunes que los planos y todos son paramagnéticos. Son de los tipos $NiX_4{}^{2-}$, NiX_3L^-, NiL_2X_2 y $Ni(L\text{-}L)_2$, donde X es un halógeno, L un ligando neutro como R_3P, y R_3PO y L-L es un ligando bidentado con una carga negativa; se conoce el $NiL_4{}^{2+}$ siendo L = hexametilfosfamida.

Complejos pentacoordinados. Usualmente poseen geometría bipiramidal trigonal, pero algunos son piramidales cuadrados. Muchos contienen ligandos tetradentados de tipo "trípode" como $N[CH_2CH_2NMe_2]_3$ (véase la página 150).

24-37
Propiedades conformacionales de los complejos de níquel(II)

Los principales cambios estructurales y de conformación que sufren los complejos de níquel(II) son los siguientes:

1. *Formación de complejos 5- y 6-coordinados por adición de ligandos a los plano-cuadrados.* Para *cualquier* complejo-plano cuadrado, NiL_4, deben existir en principio los siguientes equilibrios con ligandos adicionales L′:

$$ML_4 + L' = ML_4L'$$

$$ML_4 + 2L' = ML_4L'_2$$

Cuando L = L′ = CN, sólo se forma la especie 5-coordinada, pero en la mayoría de los sistemas en los que L′ es un buen donador como la piridina, H_2O, C_2H_5OH, etc., los equilibrios se desplazan favoreciendo a la especie 6-coordinada. Estas especies tienen una estructura *trans* y una configuración electrónica de spin alto; muchas de ellas pueden aislarse como compuestos puros. Así, el complejo dicetónico-β (24-VII) se prepara normalmente en presencia de agua o alcohol y se aísla primero en forma de dihidrato paramagnético verde o dialcoholato, a partir de los que puede obtenerse el complejo plano-cuadrado rojo por calentamiento hasta eliminación del disolvente.

Otro tipo de complejo plano-cuadrado que capta H_2O, aniones o disolvente es el (24-VIII).

```
  [       H2        H2          ]2+
  [ PhCH—N          N—CHPh      ]
  [   |     \      /     |      ]
  [   |       Ni         |      ]
  [   |     /      \     |      ]
  [ PhCH—N          N—CHPh      ]
  [       H2        H2          ]
```

24-VIII

2. *Equilibrios monómero-polímero.* Los complejos tetracoordinados pueden asociarse o polimerizarse para formar especies 5- o 6-coordinadas. En algunos casos, la asociación es muy fuerte por lo que los monómeros 4-coordinados se observan solamente a altas temperaturas. En otros, la posición del equilibrio es tal que se encuentran presentes de manera simultánea los monómeros diamagnéticos rojos y los polímeros paramagnéticos verdes o azules, en un equilibrio que depende de la temperatura y de la concentración y que se establece a una temperatura próxima a la del ambiente. El *acetilacetonato* proporciona un ejemplo claro de esta situación (*figura 24-5*). Como resultado de la compartición de algunos átomos de oxígeno, cada átomo de níquel logra alcanzar una coordinación octaédrica. Este trímero es muy estable por lo que sólo aparecen cantidades detectables de monómero a temperaturas próximas a 200° C en un disolvente que no sea coordinativo. Sin embargo, se despolimeriza fácilmente por la acción de donadores como el H_2O o la piridina, formando monómeros 6-coordinados. Cuando se sustituyen los grupos metílicos del ligando acetilacetonato por el grupo $C(CH_3)_3$, que es muy voluminoso, se evita completamente la trimerización y resulta el monómero plano (24-VII anterior). Cuando se utilizan grupos estéricamente intermedios entre el CH_3 y el $C(CH_3)_3$, se observan equilibrios monómerotrímero dependientes de la temperatura y concentración en disolventes que no sean coordinativos.

3. *Equilibrios tetraedro-plano cuadrado e isomería.* Los complejos NiL_2X_2 en los que L representa una fosfina mixta alquil-arílica, existen en solución en un equilibrio distribuido entre las formas tetraédrica y plano-cuadrada. En algunos casos es posible aislar dos formas cristalinas del compuesto, una cuyo color varía entre el amarillo y el rojo, diamagnética, y otra verde o azul con dos electrones desapareados. Existe incluso un

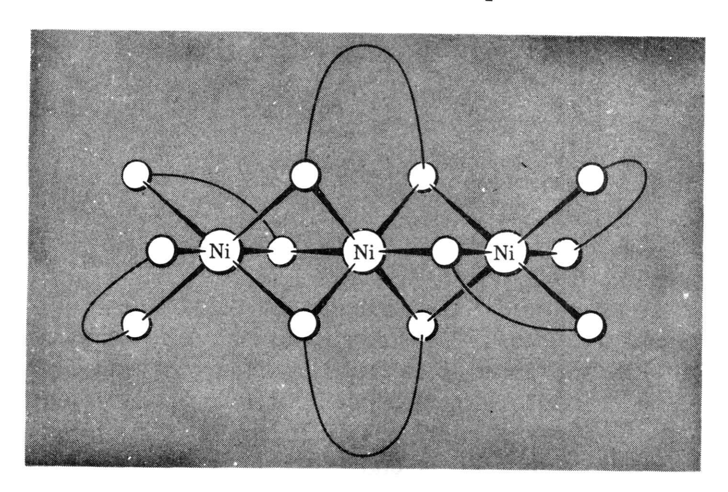


Figura 24-5 *Esquema que muestra la estructura trimérica del acetilacetonato de níquel. Los círculos sin marcar representan átomos de oxígeno y las líneas curvas que los conectan entre sí por parejas representan las partes restantes de los anillos acetilacetonato. (Reproducida con permiso de J. C. Bullen, R. Mason y P. Pauling,* Inorg. Chem., *1965,* 4, *456.)*

caso, el del $Ni[(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)_2P]_2Br_2$, en el que *ambos* complejos, tetraédrico y plano-cuadrado se encuentran juntos en la misma sustancia cristalina.

24-38
Altos estados de oxidación del níquel

Oxidos e hidróxidos. Por reacción del Br_2 con soluciones alcalinas de Ni^{2+}, se forma el óxido hidratado negro Nio(OH). Pueden obtenerse otras sustancias negras por oxidación electrolítica; algunas de ellas contienen iones de metales alcalinos.

La batería de Edison o hierro-níquel, que emplea KOH como electrolito, se basa en la reacción

$$Fe + 2NiO(OH) + 2H_2O \underset{\text{carga}}{\overset{\text{Descarga}}{\rightleftarrows}} Fe(OH)_2 + 2Ni(OH)_2 \quad (1.3\text{ V aprox.})$$

pero no se conoce con certeza el mecanismo y la naturaleza verdadera de las especies oxidadas de níquel.

Complejos. Existen varios complejos auténticos de *níquel(III).* Por oxidación de $NiX_2(PR_3)_2$ con el analógeno apropiado se obtiene $NiX_3(PR_3)_2$.

Los complejos de *níquel(IV)* son todavía más raros; y los complejos de ditioleno (sección 28-18) que podrían considerarse formalmente como constituidos por Ni^{4+} y ligandos $S_2CR_2{}^{2-}$, se conceptúan mejor como complejos de Ni^{II}.

COBRE

24-39
El elemento

El cobre posee un único electrón *s* exterior al nivel completo 3*d.* Con excepción de las estequiometrías formales del estado de oxidación + I, el metal tiene poco en común con los alcalinos. La capa completa *d* apantalla mucho menos efectivamente al electrón *s* de la carga nuclear que la de tipo gas noble y, por lo tanto, el primer potencial de ionización del Cu es más elevado que los correspondientes de los metales alcalinos. Puesto que los electrones *d* intervienen en el enlace metálico, el calor de sublimación y el punto de fusión del cobre son mucho mayores que los de los alcalinos. Estos factores son los responsables del carácter más noble del cobre. Como consecuencia, los compuestos de Cu son más covalentes y poseen energías reticulares mayores que no se compensan por el radio del Cu^+, 0.93 Å, un poco más pequeño que los de Na^+, 0.95 Å y K^+, 1,33 Å.

Los potenciales de ionización segundo y tercero del Cu son mucho menores que los de los alcalinos, lo que explica en parte el carácter de metal de transición.

El cobre no es un metal abundante (55 ppm) pero se encuentra ampliamente distribuido en los sulfuros, arseniuros, cloruros y carbonatos. El mineral más común es la calcopirita, $CuFeS_2$. El cobre se extrae por combustión oxidativa y fundición, o por lixiviación ayudada por organismos microbianos, seguida por electrodeposición a partir de las soluciones de sulfato.

El cobre se utiliza en aleaciones como el latón y es completamente miscible con el oro. Se oxida lentamente de modo muy superficial en el aire húmedo formándose a veces un recubrimiento verde de hidrixocarbonato e hidroxosulfato (a partir del SO_2 de la atmósfera).

El cobre se disuelve fácilmente en los ácidos nítrico y sulfúrico en presencia de oxígeno. En presencia de este mismo elemento también se solubiliza en las soluciones de KCN o amoniacales, como indican los potenciales

$$Cu + 2NH_3 \xrightarrow{-0.12\ V} [Cu(NH_3)_2]^+ \xrightarrow{-0.01\ V} [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

COMPUESTOS DE COBRE

La estereoquímica de los compuestos más importantes de cobre es la siguiente:

Cu^I — Tetraédrica, como en el CuI(s) o $Cu(CN)_4{}^{3-}$

Cu^{II} — plana-cuadrada como en el CuO(s), $Cupy_4{}^{2+}$ o $CuCl_4{}^{2-}$; Octaédrica distorsionada con dos enlaces *trans* más largos, por ejemplo, $Cu(H_2O)_6$ $\Delta \div \Delta^+$, $CuCL_2$(s).

24-40
Química del cobre (I), d^{10}

Los compuestos cuprosos son diamagnéticos e incoloros, excepto cuando el color es una consecuencia del anión o de las bandas de transferencia de carga.

Las estabilidades relativas de los estados cuproso y cúprico están indicadas por los potenciales

$$Cu^+ + e = Cu \qquad E^\circ = 0.52\ V$$

$$Cu^{2+} + e = Cu^+ \qquad E^\circ = 0.153\ V$$

A partir de ellos se obtiene

$$Cu + Cu^{2+} = 2Cu^{+} \qquad E^\circ = -0.37\ V; \qquad K = \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{+}]^2} = \sim 10^6$$

Las estabilidades relativas dependen muy fuertemente de la naturaleza de los aniones u otros ligandos presentes, y varían considerablemente con el disolvente o con la naturaleza de los átomos del entorno cristalino.

En solución *acuosa* sólo pueden existir concentraciones de Cu^+ muy bajas en el equilibrio ($< 10^{-2}$ *M*) (véase más adelante). Los únicos compuestos cuprosos que son estables en el agua son los muy insolubles, como el CuCl o CuCn. Esta inestabilidad se debe en parte a las mayores energías reticulares y de solvatación y a las constantes de formación más altas de los complejos de Cu^{II}, que hacen que los derivados iónicos de Cu^{I} sean inestables.

El equilibrio $2Cu^{I} \rightleftharpoons Cu + Cu^{II}$ puede desplazarse fácilmente en cualquier dirección. Así, el Cu^{II} reacciona con CN^-, I^- y Me_2S formando compuestos de Cu^{I}. El estado Cu^{II} resulta favorecido por los aniones que no pueden formar enlaces covalentes o grupos puente, por ejemplo, ClO_4^- y SO_4^{2-}, o por agentes complejantes que tienen mayor afinidad por el Cu^{II}. Así, la etilendiamina reacciona con cloruro cuproso en solución acuosa de cloruro potásico:

$$2CuCl + 2en = [Cu\,en_2]^{2+} + 2Cl^- + Cu^0$$

La última reacción también depende de la naturaleza quelatante del ligando. Así, para la estilendiamina, *K* es igual a $\sim 10^7$; para la pentametilendiamina (que no quelata), 3×10^{-2} y para el amoniaco, 2×10^{-2}. Por tanto, en el último caso, la reacción será

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + Cu^0 = 2[Cu(NH_3)_2]^+$$

La vida media del ion Cu^+ en el agua es en general muy corta (< 1 seg) pero las soluciones diluidas procedentes de la reducción del Cu^{2+} con V^{2+} o Cr^{2+} pueden durar varias horas en el vacío.

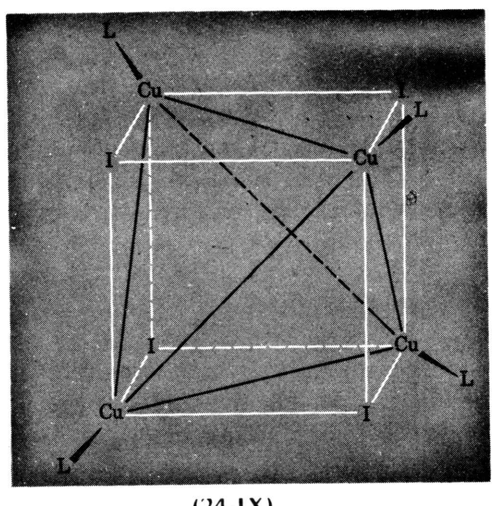
Un ejemplo excelente de cómo puede resultar afectada por el disolvente la estabilidad del ion cuproso con respecto al cúprico es el caso del acetonitrilo. El Cu^{I} se solvata por el CH_3CN, de manera muy efectiva y los haluros tienen solubilidades relativamente altos (ej., CuI, 35 g/kg de CH_3CN) frente a las solubilidades mínimas en agua. El Cu^{I} es más estable que el Cu^{II} en CH_3CN y este último ion se comporta como un agente oxidante comparativamente poderoso.

Compuestos binarios cuprosos. El *óxido* y el *sulfuro* son más estables que los compuestos correspondientes de Cu^{II} a altas temperaturas. El Cu_2O se obtiene en forma de polvo amarillo por reducción controlada de una solución alcalina de sal cúprica con hidrazina o, como cristales rojos, por descomposición térmica del CuO. El Cu_2S es un sólido cristalino negro que se prepara calentando cobre y azufre en el vacío; sin embargo, es un compuesto de composición marcadamente no estequiométrica.

El *cloruro* y el *bromuro cuproso* se obtienen por ebulición de una disolución ácida de la sal cúprica con un exceso de cobre; por dilución precipita CuCl blanco o CuBr amarillo pálido. Por adición de I^- a una solución de Cu^{2+} se forma un precipitado que se descompone rápida y cuantitativamente en CuI e iodo. No se conoce el Cuf. Los haluros poseen estructura de tipo blenda de zinc (con el Cu^+ tetraédricamente coordinado). Son insolubles en agua pero la solubilidad aumenta si se añade un exceso de iones haluros debido a la formación de, por ejemplo, $CuCl_2^-$, $CuCl_3^{2-}$ y $CuCl_4^{3-}$

Complejos cuprosos. Los tipos más comunes de complejos de Cu^I son los de haluros simples o ligandos aminados que son casi invariablemente *tetraédricos.* Incluso aquellos con estequiometría tales como K_2CuCl_3 o K_3CuCl_4 poseen todavía coordinación tetraédrica puesto que son cadenas que comparten iones haluro.

El cobre(I) forma diversos tipos de complejos polinucleares en los que cuatro átomos de Cu se sitúan en los vértices de un tetraedro. En las especies $Cu_4I_4L_4$ (L = R_3P, R_3As) existe un átomo I que actúa como puente triple sobre cada cara del tetraedro Cu_4, y un ligando L se coordina al átomo de Cu en cada vértice (24-IX).



(24-IX)

24-41
Química del cobre(II), d^9

La mayoría de los compuestos de Cu^I se oxidan con bastante facilidad a Cu^{II}, pero la oxidación posterior a Cu^{III} es difícil. Existe una química del Cu^{2+} bién establecida en solución acuosa y se conoce un gran número de sales de diversos aniones, muchos de los cuales son solubles en agua, y una gran abundancia de complejos.

Antes de estudiar la química del cobre(II) es oportuno observar las consecuencias estereoquímicas de la configuración d^9 del Cu^{II}, que hace que este ion sea sometido a distorsiones (página 428) si se sitúa en un entorno de simetría cúbica (es decir, octaédrica regular o tetraédrica). Como consecuencia, el Cu^{II} se encuentra casi siempre en entornos apreciablemente distorsionados de estas simetrías regulares. La distorsión característica del octaedro es de tal modo, que existen *cuatro enlaces cortos* Cu-L *en el plano y dos largos en posición trans.* En el límite, esta elongación conduce a una situación indistinguible de la coordinación plano-cuadrada que se encuentra en el CuO y en muchos complejos discretos de Cu^{II}. Por tanto, no pueden diferenciarse claramente los casos de coordinación "octaédrica" distorsionada tetragonalmente y de coordinación plano-cuadrada.

Se conocen algunos complejos tetraédricos distorsionados, como el $M_2{}^{I}CuX_4$, en los que M es bastante grande, como el Cs. El $(NH_4)_2CuCl_4$ posee un anión plano.

Compuestos binarios. El CuO cristalino negro se obtiene por pirólisis del nitrato u otras oxosales; por encima de 800° C se descompone a Cu_2O. El *hidróxido* se obtiene en forma de precipitado voluminoso azul por adición de NaOH a las soluciones de Cu^{2+}; por calentamiento de la pasta acuosa, se deshidrata hasta el óxido. El hidróxido es fácilmente soluble en los ácidos fuertes y en el NaOH concentrado, formándose aniones de color azul intenso que probablemente son del tipo $[Cu_n(OH)_{2n-2}]^{2-}$. En solución amoniacal se forma el complejo tetraaminado de color azul intenso.

Los *haluros* comunes son el cloruro amarillo y el bromuro casi negro, cuyas estructuras se componen de bandas paralelas de unidades plano-cuadradas CuX_4 que comparten aristas, y que se disponen de tal modo que alrededor de cada átomo de cobre se completa un octaedro elongado tetragonalmente con átomos de halógeno de cadenas vecinas. El $CuCl_2$ y el $CuBr_2$ son fácilmente solubles en agua de la que pueden cristalizarse los hidratos; y también en disolventes donadores como la acetona, alcohol y piridina.

El aquaión y química en solución acuosa. Si se disuelve cobre, hidróxido, carbonato, etc., en los ácidos, se forma el aquaión verde azulado que puede formularse como $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. Dos de las moléculas de H_2O están más alejadas del metal que las otras cuatro. El sulfato azul, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ es el hidrato cristalino que mejor se conoce de los numerosos existentes, y puede deshidratarse hasta una sustancia blanca casi anhidra. La adición de ligandos a las soluciones acuosas conduce a la formación de complejos por desplazamiento sucesivo de moléculas de agua. Con el NH_3, por ejemplo, se forman las especies $[Cu(NH_3)(H_2O)_5]^{2+}$ ... $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ por vía normal, pero la adición de cinco y seis moléculas de NH_3 es muy difícil. La sexta puede añadirse solamente en amoniaco líquido. La razón de este comportamiento anormal está relacionado con el efecto Jahn-Teller. Por esta causa, el ion Cu^{II} no enlaza fuertemente los ligandos quinto y sexto (incluyendo al H_2O). Cuando este

enlace intrínsecamente débil de los ligandos quinto y sexto se suma al decrecimiento normal esperado de las constantes parciales de formación (página 159), las constantes K_5 y K_6 son de hecho muy pequeñas. En forma similar y en el caso de la etilendiamina se encuentra que los complejos $[Cu\ en(H_2O)_4]^{2+}$ y $[Cu\ en_2(H_2O)_2]^{2+}$ se forman fácilmente pero el $[Cu\ en_3]^{2+}$ sólo se forma para concentraciones muy grandes de en.

Los ligandos multidentados que coordinan a través de O o N, como aminoácidos, forman complejos cúpricos de estabilidad muy grande. Las soluciones azules que se forman por adición de tartrato a soluciones de Cu*2I* (conocidas como *disoluciones de Fehling* cuando el medio es básico y se emplea *meso*-tartrato) pueden contener especies monómeras, dímeras o poliméricas a diferentes valores de pH. El dímero, $Na_2[Cu\{(\pm)C_4O_6H_2\}]\cdot 5H_2O$ tiene Cu^{II} coordinado de forma plano-cuadrada, dos puentes tartrato y una distancia Cu-Cu de 2,99 Å.

Compuestos polinucleares con anomalías magnéticas. El cobre forma muchos compuestos en los que las distancias Cu-Cu son lo bastante cortas como para indicar una interacción M-M significativa, aunque en ningún caso existe enlace real. Ejemplos particulares son los *carboxilatos* puente y los complejos análogos 1,3-triazinato (24-X, 24-XI). Aunque en otros casos de carboxilatos con la misma estructura ($Cr_2{}^{II}$, $Mo_2{}^{II}$, $Rh_2{}^{II}$, $Ru_2{}^{II}$)

24-X

24-XI

existe un enlace M-M definido, *no* ocurre lo mismo en el caso del Cu. No obstante, existe acoplamiento de los electrones desapareados, uno de cada ion Cu^{II}, que da lugar a un estado fundamental singulete con otro de triplete situado por encima tan sólo a algunos kJ mol^{-1}, este último estado resulta así muy poblado a temperaturas normales y los compuestos son paramagnéticos. A 25° C, el valor de μ_{ef} está típicamente alrededor de 1,4 MB por átomo de Cu y la dependencia con la temperatura es muy grande. La interacción implica directamente a los orbitales $d_{x^2-y^2}$ de los dos átomos metálicos, o transmisión a través de los orbitales π del grupo puente, o ambas cosas a la vez.

Propiedades catalíticas de los compuestos de cobre. Los compuestos de cobre catalizan un conjunto muy variado de reacciones de manera

homogénea, heterogénea, en fase de vapor, en disolventes orgánicos y en solución acuosa. Muchas de estas reacciones y en particular las últimas, implican sistemas de oxidación-reducción y un ciclo redox Cu^{I}-Cu^{II}. El oxígeno molecular con frecuencia se utiliza como oxidante, por ejemplo, en las oxidaciones del ácido ascórbico catalizadas por el cobre y en el proceso Wacker (sección 30-10).

La oxidación implica probablemente una adición oxidativa inicial (sección 30-2):

$$Cu^+ + O_2 = CuO_2^+$$

$$CuO_2^+ + H^+ = Cu^{2+} + HO_2$$

$$Cu^+ + HO_2 = Cu^{2+} + HO_2^-$$

$$H^+ + HO_2^- = H_2O_2$$

Los compuestos de cobre se utilizan mucho en química orgánica para las oxidaciones, por ejemplo, de fenoles por los complejos aminados de Cu^{2+}, halogenaciones, reacciones de acoplamiento y otras. El cobre(II) posee gran importancia bioquímica (véase capítulo 31).

Cuestionario

A

1. Escribir las estructuras electrónicas de: Ti^{IV}, V^{II}, Cr^{V}, Mn^{VI}, Fe^{o}, Co^{I}, Ni^{II} y Cu^{III}.
2. ¿Cuál de los aquaiones + 2 o + 3 *a*) se reducen en el agua, *b*) se oxidan en ella o *c*) se oxidan con el O_2?
3. ¿Cuál de los hidróxidos + 2 se oxidan en el aire? Escribir las ecuaciones completas.
4. ¿Cuál es la principal diferencia estructural entre los compuestos $TiOSO_4 \cdot H_2O$ y $VOSO_4 \cdot 5H_2O$?
5. Dar dos ejemplos en cada caso del comportamiento ácido Lewis del MCl_4 y MCl_5, siendo M un metal de transición.
6. ¿Por qué el ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ es violeta?
7. Explicar por qué el VF_5 es un líquido muy viscoso.
8. ¿Qué se entiende por el término desproporcionación? Dar dos ejemplos.
9. ¿Cómo se altera la frecuencia de vibración de tensión V-O cuando el bis(acetilacetonato) de oxovanadio(IV) se disuelve en piridina?
10. ¿Qué es lo que ocurre cuando se añade una solución de $K_2Cr_2O_7$ a soluciones de *a*) F^-, Cl^-, Br^-, I^-, *b*) OH^-, *c*) NO_2^-, *d*) SO_4^{2-} y *e*) H_2O_2?
11. ¿Cuáles son las características estructurales de los óxidos TiO_2, CrO_2, CrO_3, MnO_2, Mn_3O_4, Mn_2O_7, $FeO_{0,95}$?
12. ¿Qué son *a*) las espinelas, *b*) perovskitas y *c*) alumbres? Dar dos ejemplos en cada caso.
13. Describir por qué los aqua-iones trivalentes forman disoluciones ácidas en el agua. ¿Qué les ocurre cuando aumenta el pH?
14. Dibujar las estructuras del $Cr_2(CO_2Me)_4(H_2O)_2$ y del $Cr_3O(CO_2Me)_6(H_2O)_3$.

15. ¿Qué diferencias existen entre los acetatos de Cr^{II} y Cu^{II}?
16. ¿Cuáles son las estructuras de los compuestos $[Ni(acac)_2]_3$, $CrCl_3(THF)_3$, VO_2^+ y CrO_5py?
17. ¿Por qué el hidróxido recién precipitado
    a) de Mn^{II} es blanco, pero se vuelve pardo oscuro al aire?
    b) de Cu^{II} es azul, pero se vuelve rosa por calentamiento?
    c) de Cu^{II} es azul, se vuelve negro por calentamiento?
18. ¿Cuál es el número de electrones desapareados en los complejos de *a*) Mn^{II} de spin apareado, *b*) de Cr^{IV}, tetraédricos, *c*) de Co^{III}, octaédricos, y d) de V^{III} y tetraédricos?
19. Comparar la química de las especies metálicas que poseen las configuraciones electrónicas siguientes; *a*) d^0, *b*) d^4 y *c*) d^8.
20. ¿Cómo se une el oxígeno en los complejos
    a) $Cs[TiO_2F_5]$
    b) $K_3[CrO_8]$
    c) $[Co_2O_2(NH_3)_{10}](SO_4)_2$?
21. Escribir las estructuras electrónicas de los iones per y superóxido y explicar el modo en que forman complejos.
22. Enumerar los isómeros posibles del $[Co\,en_2(SCCN)_2]^+$ y nombrar cada uno de acuerdo con la nomenclatura propia.

B

1. Describir las preparaciones y propiedades químicas y estereoquímicas principales de los alcóxidos y dialquilamidas.
2. ¿Qué se entiende por el término "sustitución inerte"? ¿Qué iones muestran este comportamiento? ¿Cuál es la razón?
3. La mayoría de los enlaces M-O-M son angulares, pero algunos son lineales, por ejemplo, Cr-O-Cr en el $[(NH_3)_5\text{-}CrOCr(SCCN)_2]^+$ ¿Existe alguna explicación?
4. Describir los tipos de cambios configuracionales en los complejos de Ni^{II}.
5. Las densidades del Ca, Sc y Zn son respectivamente, 1,54, 3,00 y 7,13 g cm^{-3}. Representarlas junto con las de la primera serie de transición de la tabla 24-1 y sugerir explicaciones de las características diversas de la gráfica obtenida.
6. El dimetilsulfóxido (DMSO) reacciona con el $Co(ClO_4)_2$ en etanol absoluto formando un producto rosa que es un electrolito 1:2 y posee un momento magnético de 4,9 MB. El $CoCl_2$ reacciona con el DMSO formando un producto azul oscuro con un momento magnético (por Co) de 4,6 MB. Es un electrolito 1:1 y tiene una fórmula empírica de $Co(DMSO)_3Cl_2$ ¿Cuáles serán estos dos compuestos?

Capítulo 24

Guía de estudio

Lecturas complementarias

Basolo, F., Nunnett, J. F. y Halpern, J. eds., *Collected Accounts of Transition Metal Chemistry,* Vol. 1, American Chemical Society, 1973.

Clark, R. J. H., *The Chemistry of Titanium and Vanadium,* Elsevier, 1968.

Colton, R. y Canterford, J. H., *Halides of the First Row Transition Metals,* Wiley, 1969.

Hatfield, W. E. y Whyman, R., "Coordination Chemistry of Copper", *Transition Metal Chemistry, 5,* 47 (1969).

Kepert, D. L., *The Early Transition Elements,* Academic Press, 1972.

Toth, L. E., *Transition Metal Carbides and Nitrides,* Academic Press, 1971.

25

elementos de las series segunda y tercera de transición

25-1
Observaciones generales

Algunas de las características más importantes de estos elementos, comparadas con las correspondientes de los de la primera serie de transición son las siguientes:

1. *Radios.* Los radios de los metales e iones más pesados son mayores que los de la primera serie. Como consecuencia de la contracción lantánida (páginas 231 y 514), los radios de la tercera serie difieren muy poco de los de la segunda, a pesar del aumento del número atómico y del total de electrones.

2. *Estados de oxidación.* *a*) Los estados de oxidación altos son mucho más estables que los de la primera serie. Los oxoaniones MO_4^{n-} de Mo, W, Tc, Re, Ru y Os se reducen con menor facilidad que los de Cr, Mn y Fe. Algunos compuestos como WCl_6, ReF_7, RuO_4 y PtF_6 no tienen análogos en la primera serie. Los elementos de los grupos IVA a VIA prefieren el estado de oxidación más alto. *b*) El estado de oxidación II casi no tiene importancia, excepto en el caso del Ru. En el molibdeno es importante (Mo_2^{4+}) pero se diferencia bastante del cromo (Cr^{2+}), Pd y Pt. Lo mismo ocurre con el estado III, excepto en los casos del Rh, Ir, Ru y Re.

3. *Enlace metal-metal.* En el caso de elementos de la primera serie, el enlace M-M se presenta sólo en los carbonilos metálicos y compuestos relacionados (capítulo 28) y en algunos complejos binucleares, en especial en los carboxilatos divalentes, por ejemplo, $Cr_2(CO_2ME)_4(H_2O)_2$ (página 478). Los elementos más pesados tienen mayor tendencia a la formación de enlace metal-metal.

a) Existen especies binucleares como $M_2(CO_2ME)_4$, M=Mo, Rh y Ru, similares a las de Cr. No obstante, se conocen también haluros binucleares de Mo, Tc y Re, como por ejemplo, $Re_2Cl_8{}^{2-}$, que poseen fuertes enlaces múltiples M-M.

b) Existen haluros de baja valencia de Nb, Ta, Mo, W y Re que son compuestos "cluster", como por ejemplo, $Ta_6Cl_{12}^{2+}$ y $Re_3Cl_{12}{}^{3-}$. Asimismo se conocen algunos cluster de $Au_{11}{}^{3+}$.

4. *Propiedades magnéticas.* Los elementos más pesados tienden a formar compuestos de *spin bajo.* Los iones con un número par de electrones con frecuencia son diamagnéticos. Incluso cuando el número de electrones *d* es impar, a menudo sólo existe un electrón desapareado. Rara vez puede efectuarse la interpretación simple de los momentos magnéticos, que resulta normalmente posible en las especies paramagnéticas de la primera serie, debido a las complicaciones causadas por el acoplamiento spin-órbita. El apareamiento de spines puede atribuirse a la mayor extensión espacial de los orbitales 4*d* y 5*d*. La doble población de un orbital produce una fuerza de repulsión interelectrónica menor que en los orbitales 3*d* más pequeños. Asimismo, los espectros de absorción electrónicos son, en general, más difíciles de interpretar. Una serie determinada de ligandos produce escisiones que siguen el orden $5d > 4d > 3d$.

5. *Estereoquímicas.* En especial en los primeros miembros de las series segunda y tercera, los números de coordinación superiores, 7 y 8, son más comunes que en los elementos de la primera serie. No obstante y con algunas excepciones, el máximo número de coordinación en los metales del grupo del platino es 6.

ZIRCONIO Y HAFNIO

25-2
Observaciones generales: los elementos

Los radios atómicos e iónicos del Zr y Hf son casi idénticos. Como consecuencia, su química es muy similar, y por lo general existen pequeñas diferencias, por ejemplo, en las solubilidades o volatilidades de los compuestos.

Las diferencias más significativas con el Ti son las siguientes:

(I) Existen pocos compuestos con estados de oxidación inferiores a IV.

(II) Los iones +4 tienen mucha carga, no poseen niveles *d* parcialmente llenos que pudieran originar preferencias estereoquímicas y son relativamente grandes (0,74, 0,75 A). Por tanto, en general tienen en sus compuestos y complejos números de coordinación 7 y 8 en vez de 6. También se conoce una amplia variedad de poliedros, en especial con el O y F. Por ejemplo,

ZrF_6^{2-}	Octaedro, en el Li_2ZrF_6 y $CuZrF_6 \cdot 4H_2O$
ZrF_7^{3-}	Bipirámide pentagonal, en el Na_3ZrF_7
ZrF_7^{3-}	Prisma trigonal con un séptimo átomo sobre el centro de una de las caras, en el $(NH_4)_3ZrF_7$
$Zr_2F_{12}^{4-}$	Bipirámides pentagonales que comparten una arista, en el $K_2CuZr_2F_{12} \cdot 6H_2O$
ZrF_8^{4-}	Antiprisma cuadrado, en el $Cu_2ZrF_8 \cdot 12H_2O$
$Zr_2F_{14}^{6-}$	Antiprismas cuadrados que comparten una arista, en el $Cu_3Zr_2F_{14} \cdot 16H_2O$

(III) Aunque existen algunos compuestos de Zr^{III}, en particular en el caso de los haluros, no se trata de un estado de oxidación tan importante como lo era en el titanio.

El zirconio se presenta como *baddeleyita,* que es una forma del ZrO_2 y como *zircón,* $ZrSiO_4$. El hafnio siempre acompaña al Zr en una proporción de fracciones sobre el porcentaje de Zr. Su separación es muy difícil, pero los procedimientos de extracción con disolventes o de intercambio iónico resultan efectivos. Los metales se obtienen por el proceso de Kroll (página 440). Sus propiedades físicas son similares a las del Ti, es decir, son duros, resistentes, y con apariencia de acero inoxidable. Lo mismo ocurre con las propiedades químicas, razón por la que sólo se atacan fácilmente por el HF formando fluorocomplejos.

COMPUESTOS DE Zr^{IV}

Puesto que las químicas de los dos elementos son similares, nos referiremos solamente al Zr. Todos los compuestos son blancos, a menos que el anión sea coloreado.

25-3
Compuestos binarios

El *óxido,* ZrO_2, se obtiene por calentamiento del *óxido hidratado,* que a su vez se precipita por adición de OH^- a las disoluciones de Zr^{IV}. El ZrO_2 es muy refractario (pf 2700° C) y muy resistente al ataque. Se utiliza para la fabricación de crisoles, revestimientos de hornos, etc.

El *tetracloruro* se obtiene por interacción directa o por reacción del Cl_2 con una mezcla de ZrO_2 y C. Es tetraédrico en estado de vapor, pero el compuesto cristalino contiene cadenas de octaedros $ZrCl_6$.

Lo mismo que con el $TiCl_4$, el $ZrCl_4$ es un ácido Lewis que forma aductos con donadores como el Cl^-, $PoCl_3$, éteres y similares. En el agua se hidroliza sólo parcialmente a la temperatura ambiente formando el oxocloruro estable, $ZrOCl_2$.

25-4
Química en solución acuosa y complejos

El ZrO_2 es más básico que el TiO_2 y es casi insoluble en exceso de base. El zirconio posee una química en solución acuosa más amplia, a causa de su poca tendencia hacia la hidrólisis total. No obstante, es dudoso que los aquaiones de Zr^{4+} existan incluso en soluciones fuertemente ácidas. El ion hidrolizado se conoce a menudo como ion "zirconilo", ZrO^{2+}' *pero no* existen los enlaces Zr=O. El complejo $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ que se obtiene por cristalización desde las soluciones diluidas en HCl, contiene el ion $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ en el que los átomos Zr se sitúan en un cuadrado distorsionado, unidos por pares de hidroxo-puentes y enlazados a cuatro moléculas de H_2O de manera que el átomo Zr se encuentra coordinado a ocho átomos de oxígeno en un dodecaedro distorsionado.

Al igual que el Ce^{4+} y otros iones +4, el Zr forma un *iodato* insoluble en HNO_3 6 *M*. El $ZrF_6{}^{2-}$ es el *único* ion presente en las soluciones bastante concentradas de HF. Las sales que pueden cristalizarse *desde* estas soluciones pueden contener $ZrF_7{}^{3-}$, $ZrF_8{}^{4-}$ y aniones binucleares, como se vio en la página 483.

Otros complejos 8-coordinados son el carboxilato $Zr(CO_2R)_4$, el acetilacetonato $Zr(acac)_4$, el oxalato $N_4[Zr\ ox_4]$ y el nitrato $Zr(NO_3)_4$.

NIOBIO Y TANTALO

25-5
Los elementos

Aunque el Nb y Ta son metales, sus químicas en estado de oxidación V son similares a las de los no metales típicos. Casi no existe una química catiónica, pero se conocen muchos complejos aniónicos que en su mayoría poseen números de coordinación 7 y 8. En sus estados de oxidación más bajos, forman muchos compuestos cluster metal-átomo. El niobio es el único que posee bajos estados de oxidación en solución acuosa.

El Nb es 10 a 12 veces más abundante que el Ta. La serie *columbita-tantalita* de minerales tiene la composición general (Fe/Mn) $(Nb/Ta)_2O_6$, con razones variables Fe/Mn y Nb/Ta. El niobio también se obtiene a partir del *pirocloro,* un niobato mixto de calcio y sodio. La separación y producción de los metales es complicada. Los dos son brillantes, resistentes a los ácidos y poseen puntos de fusión muy altos. Se disuelven vigorosamente en una mezcla de HNO_3 y HF y, muy lentamente, en NaOH fundido.

COMPUESTOS DE NIOBIO Y TANTALO

25-6
Química del niobio y del tántalo(V), d°

Compuestos binarios. Los *óxidos,* M_2O_5, son polvos blancos densos que usualmente se obtienen por combustión de otros compuestos de Nb y Ta en el aire. Por adición de OH^- a las soluciones de haluros, se obtienen los óxidos hidratados gelatinosos. Los ácidos diferentes al HF atacan muy poco a los óxidos, pero se disuelven en $NaHSO_4$ o NaOH fundidos. La fusión alcalina produce oxoaniones que sólo son estables en solución acuosa con pH muy alto.

Haluros y sus complejos. Los pentafluoruros son sólidos blancos volátiles que se obtienen por interacción directa. Poseen una estructura tetramérica (*figura 25-1a*) que es característica de otros pentafluoruros. Los *pentacloruros* son sólidos amarillos que también se obtienen por interacción directa y se hidrolizan a los óxidos hidratados. En estado cristalino y en disolventes como el CCl_4 son diméricos (*figura 25-1b*). Los dos haluros quitan oxígeno de los donadores como el Me_2SO o éter mediante calentamiento, formándose los oxocloruros $MOCl_3$. El Nb_2Cl_{10} se reduce por las aminas formando complejos de Nb^{IV} como por ejemplo $NbCl_4py_2$.

Los haluros son ácidos Lewis que forman aductos con donadores neutros y aniones complejos que poseen iones haluro.

Las *soluciones de fluoruro* contienen $NbOF_5^{2-}$, NbF_6^- y los iones TaF_6^- y TaF_7^{2-}. No obstante, a partir de estas soluciones pueden obtenerse sales de estequiometrías diferentes: $NbOF_6^{3-}$, NbF_7^{2-} y TaF_8^{3-}.

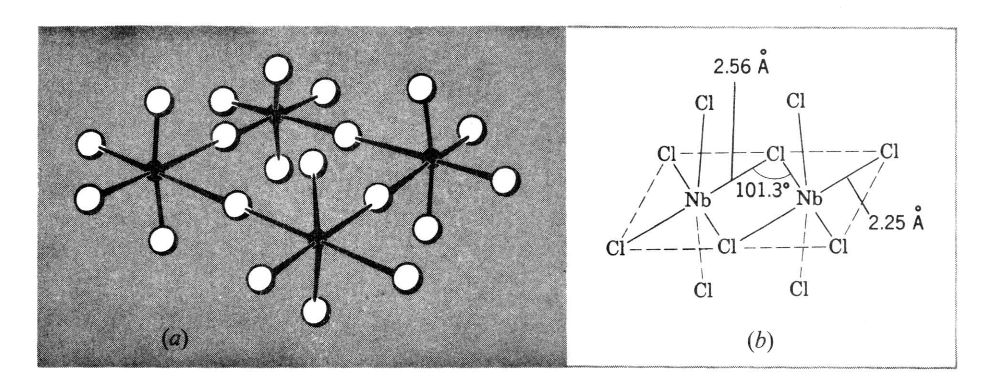


Figura 25-1 *(a) Estructuras tetraméricas del* NbF_5 *y* TaF_5 *(también del* MoF_5 y, *con ligera distorsión, del* RuF_5 *y* OsF_5*). Longitudes de enlace* Nb-F: 2,06 Å *(puente),* 1,77 Å *(no puente). (Adaptado con permiso de A. J. Edwards,* J. Chem. Soc., 1964, *3714). (b) Estructura dinuclear del* Nb_2Cl_{10} *cristalino. Los octaedros están distorsionados.*

25-7
Estados de oxidación bajos del niobio y tántalo

Las soluciones de sulfato o cloruro de niobio se reducen por el zinc hasta soluciones azules de naturaleza incierta. Los pentahaluros de ambos metales se reducen por el H_2, Al, Zn, etc., formando tetrahaluros o compuestos cluster más reducidos.

Los tetracloruros son ácidos Lewis. El $TaCl_4$ toma fácilmente oxígeno formando oxohaluros, pero el $NbCl_4$ puede reaccionar con ligandos oxo dando aductos o con β-dicetonatos formando complejos 8-coordinados, por ejemplo, $Nb(acac)_4$.

Los *haluros cluster* poseen estequiometrías $MX_{2,33}$ o $MX_{2,5}$ y contienen la unidad $[M_6X_{12}{}^{n+}]$ que se muestra en la *figura 25-2.* Dicha unidad es un octaedro de átomos metálicos con puentes halogenados. En solución acuosa se efectúan reacciones redox:

$$[M_6Cl_{12}]^{2+} \rightleftharpoons [M_6Cl_{12}]^{3+} \rightleftharpoons [M_6Cl_{12}]^{4+}$$

diamagnético	1 electrón desapareado	diamagnético

Pueden aislarse las sales de estos cationes.

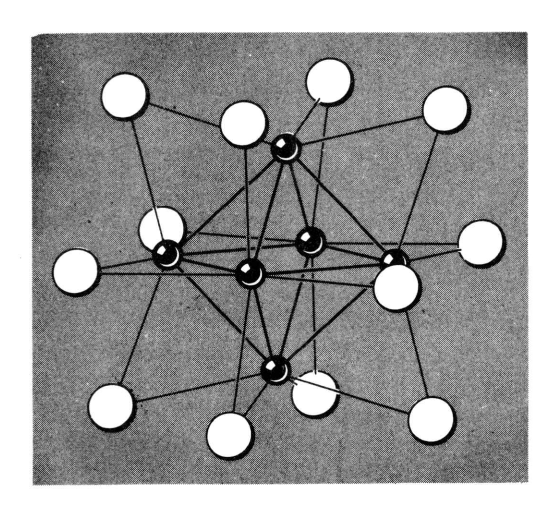


Figura 25-2 *Estructura de las unidades* $[M_6X_{12}{}^{n+}]$ *que se encuentran en muchos compuestos halogenados de niobio y tántalo de baja valencia. Reproducida con permiso de* The Nature of the Chemical Bond, *L. Pauling, 3a. Ed., Cornell Univ. Press, 1960.*

MOLIBDENO Y WOLFRAMIO

25-8
Los elementos

El Mo y W sólo se parecen al Cr en que forman compuestos con ligandos ácidos π. En consecuencia, el estado +2 no se conoce bien más que en aquellos compuestos que contienen unidades Mo_2^{4+} cuádruplemente enlazadas. La gran estabilidad del Cr^{III} en sus complejos no encuentra contrapartida en la química del Mo o W. En estos dos elementos los altos estados de oxidación son más comunes y más estables frente a la reducción.

El Mo y W poseen un gran intervalo de estereoquímicas en adición a la gran variedad de estados de oxidación, por lo que su química es de las más complicadas de los elementos de transición.

El molibdeno se presenta principalmente como *molibdenita,* MoS_2, y el wolframio se encuentra casi exclusivamente en los wolframatos como la *scheelita,* $CaWO_4$, o *wolframita,* $Fe(MN)WO_4$.

Por combustión del molibdeno se obtiene el óxido MoO_3. El wolframio se recupera después de la fusión alcalina y de la disolución en agua por precipitación del WO_3 con ácidos. Los óxidos se reducen con H_2 obteniéndose los metales como polvos grises que sólo se atacan con facilidad por mezclas $HF\text{-}HNO_3$ o mediante fusiones alcalinas oxidantes con Na_2O_2 o $KNO_3\text{-}NaOH$.

Los dos metales se usan principalmente en las aleaciones de aceros; incluso pequeñas cantidades producen un gran aumento de su dureza y tenacidad. Los aceros de "alta velocidad", que se utilizan para la fabricación de instrumentos cortantes que conservan su dureza incluso al rojo, contienen W y Cr. El wolframio también se emplea en los filamentos de lámparas. Los elementos forman compuestos intersticiales duros, refractarios y químicamente inertes con el B, C, N o Si, por reacción directa a altas temperaturas. El carburo de wolframio se emplea, entre otras cosas, para recubrir los extremos de herramientas cortantes.

El molibdeno en forma de óxido u otros sistemas se usa como catalizador de muchas reacciones; un ejemplo es la síntesis "por oxidación amoniacal" del acrilonitrilo

$$CH_2{=}CHCH_3 + NH_3 + \tfrac{3}{2}O_2 \longrightarrow CH_2{=}CHCN + 3H_2O$$

El molibdeno se encuentra en algunas enzimas, particularmente en aquellas que reducen N_2.

COMPUESTOS DE MOLIBDENO Y WOLFRAMIO

25-9
Oxidos y oxoaniones

Los trióxidos se obtienen calentando el metal u otros compuestos al aire. El MoO_3 es blanco y el WO_3, amarillo. No se atacan por los ácidos

diferentes al HF, pero se disuelven en las bases formando molibdatos o wolframatos. Las sales del ión NH_4^+ o las metálicas alcalinas que son solubles en agua contienen los iones tetraédricos MoO_4^{2-} y WO_4^{2-}. La mayoría de los cationes restantes forman sales insolubles; el $PbMoO_4$ puede utilizarse para la determinación gravimétrica de Mo.

Cuando las soluciones de molibdatos o wolframatos se hacen débilmente ácidas, se produce la condensación formándose polianiones complicados. En medios más fuertemente ácidos se forman los *óxidos hidratados* $MoO_3 \cdot 2H_2O$ (amarillo) y $WO_3 \cdot 2H_2O$ (blanco) que contienen octaedros MO_6 que comparten vértices.

A diferencia de los cromatos (página 450) los aniones de Mo y W son oxidantes débiles.

25-10 Haluros

Por interacción del Mo y W con F2 se forman los *hexafluoruros* incoloros MoF_6 (pe 35° C) y WF_6 (pe 17° C). Los dos se hidrolizan fácilmente.

Por cloración de Mo en caliente se obtiene sólo el pentacloruro Mo_2Cl_{10}, que es un sólido rojo oscuro con estructura cristalina muy similar a la del Nb_2Cl_{10} (*figura 25-1b*).

El Mo_2Cl_{10} es soluble en benceno y en disolventes orgánicos polares. En solución es monómero y posiblemente se encuentra solvatado. Toma fácilmente oxígeno de los disolventes oxigenados formando oxoespecies y se hidroliza rápidamente en el agua. En la *figura 25-3* se muestra la preparación de otros cloruros de Mo.

La cloración en caliente del W produce el *hexacloruro* monomérico negro azulado WCl_6, soluble en CS_2, CCl_4, alcohol y éter. Reacciona lentamente con el agua fría y rápidamente con la caliente formando ácido wolfrámico. El Mo_2Cl_{10} y el WCl_6 son los materiales de partida usuales en la síntesis de muchos compuestos como dialquilamidas, alcóxidos, organometálicos y carbonilos.

Los compuestos denominados "dihaluros", M_6Cl_{12}, contienen cluster $M_6Cl_8^{4+}$ (*figura 25-4*) similares a los de Nb y Ta pero con 8 átomos de cloro puentes entre caras en vez de 12 de dichos átomos puentes entre aristas. Los cluster de Mo se diferencian en que no sufren oxidación reversible, pero el W_6Cl_{12} puede oxidarse por el cloro a altas temperaturas. Las unidades $(M_6X_8)^{4+}$ pueden coordinar seis donadores de pares de

$$MoCl_3 \xleftarrow[400°]{H_2} Mo_2Cl_{10} \xrightarrow[\text{benceno}]{\text{reflujo}} MoCl_4 \xleftarrow[250°]{CCl_4} MoO_2$$

$$Mo_2Cl_{10} \xrightarrow[aq]{HCl} [MoOCl_5]^{2-}$$

$$Mo \xrightarrow{Cl_2,\ 500°} Mo_2Cl_{10}$$

$$MoCl_4 \xrightarrow[600°]{Mo} Mo_6Cl_{12} \qquad Mo_6Cl_{12} \xrightarrow[CCl_4,\ 250°]{Cl_2 \text{ en}} MoCl_4$$

$$Mo \xrightarrow[750°]{COCl_2} Mo_6Cl_{12} \longrightarrow \text{sales } [Mo_6Cl_8]^{4+}$$

Figura 25-3 *Preparación de cloruros de molibdeno.*

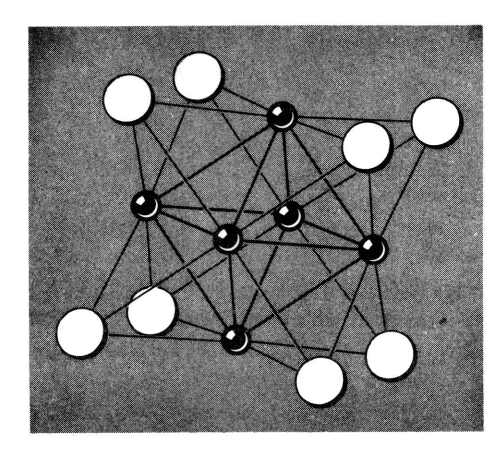


Figura 25-4 *Unidad estructural tipo* $M_6X_8^{4-}$ *que se presenta en compuestos halogenados "cluster".*

electrones, uno por cada átomo metálico, a lo largo del eje cuaternario del octaedro. Así, en el dicloruro de molibdeno, las unidades $(Mo_6Cl_8)^{4+}$ están relacionadas por átomos de Cl puentes (cuatro por unidad), existiendo átomos Cl que no actúan como puentes en las dos posiciones de coordinación restantes.

Los grupos puente de las unidades $M_6X_8^{4+}$ sólo pueden sufrir reacciones de sustitución de manera lenta, mientras que los seis ligandos externos son lábiles. Por tanto, pueden obtenerse haluros mixtos como el $Mo_6Cl_8Br_4$ y complejos como $[Mo_6Cl_8(Me_2SO)_6]^{4+}$ y $Mo_6Cl_8Cl_4(PPh_3)_2$.

En solución acuosa, las unidades $M_6X_8^{4+}$ son inestables frente a grupos fuertemente nucleofílicos tales como OH^-, CN^- o SH^-.

25-11
Complejos de molibdeno y wolframio

Existen muchísimos complejos de todas clases en estados de oxidación comprendidos entre el II y el VI.

Especies Mo^{II} *con enlaces cuádruples* Mo-Mo. Por interacción del $Mo(CO)_6$ (sección 28-8) con los ácidos carboxílicos se producen dímeros $Mo_2(CO_2R)_4$ que poseen la misma estructura de cuatro puentes que el $Cr_2(CO_2R)_4$, página 449. Aunque el $Cr_2(CO_2Me)_4$ reacciona con HCl formando solamente Cr^{2+}, el enlace Mo-Mo es *mucho más* fuerte y se conserva en la formación de clorocomplejos con enlaces cuádruples Mo-Mo:

$$Mo_2^{II}(CO_2Me)_4 \xrightarrow{\text{HCl aq}} [Mo_2^{II}Cl_8]^{4-} \xrightarrow{4L} Mo_2Cl_4L_4$$

donde L es prácticamente cualquier ligando neutro.

Oxocomplejos. El complejo más asequible empleado en la síntesis de otros complejos es el ion pentaclorooxomolibdato(V) verde esmeralda, $[MoOCl_5]^{2-}$, que se obtiene por reducción de $MoO_4{}^{2-}$ en soluciones de HCl o disolviendo Mo_2Cl_{10} en una solución acuosa de HCl concentrado. Pueden aislarse las sales paramagnéticas como $K_2[MoOCl_5]$. Por adición de NaOH a las soluciones ácidas, se producen equilibrios que implican especies diméricas:

$$2MoOCl_5{}^{2-} \underset{}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} 2MoOCl_4(OH)^{2-} \rightleftharpoons [Cl_4(O{=})Mo(\mu\text{-}OH)_2Mo({=}O)Cl_4]^{4-}$$

paramagnético verde

paramagnético oscuro

$$\rightleftharpoons [Cl_4(O{=})Mo{-}O{-}Mo({=}O)Cl_4]^{4-}$$

diamagnético pardo rojizo

Las especies pardo rojizas representan un tipo común de oxoespecies de Mo^V, que poseen un unidad Mo_2O_3 con puentes Mo-O-Mo lineales o angulares. Otros tipos poseen puentes disulfurados o dioxo.

Dado el gran interés que levantaron los modelos para sistemas enzimáticos como la xantinooxidasa, se han estudiado en detalle complejos con aminoácidos, cisteina y compuestos orgánicos que contienen azufre. Dos

25-I

25-II

$[MoCl_4O_2]^{2-}$

25-III

ejemplos son los complejos xantato $Mo^{V}_2 O_3$ $(S_2COEt)_4$ (25-I) y el de histidina, $[Mo_2{}^{V} O_4$(L-histidina)$_2]\cdot 3H_2O$ (25-II).

El molibdeno(VI) generalmente forma *dioxo*especies en las que los dos enlaces Mo = O son *cis*. Así, el MoO_3 en HCl 12 *M* forma $[MoO_2Cl_4]^{2-}$ (25-III).

El wolframio no forma una variedad comparable de oxocomplejos, aunque se conocen algunos.

TECNECIO Y RENIO

25-12 Los elementos

Estos elementos se diferencian mucho del elemento correspondiente de la primera serie, el Mn.

1. No existe analogía con el Mn^{2+}(aq) y sólo se conocen algunos complejos en este estado de oxidación.

2. La química de cationes es poco importante en cualquier estado de oxidación, incluso en los complejos.

3. Los dos elementos poseen una química extensa en los estados IV y V, en especial en el caso de oxocomplejos en estado V.

4. Los oxoaniones MO_4^- son oxidantes mucho más débiles que el permanganato.

5. La formación de compuestos cluster y de enlaces metal-metal es característica de la química de los estados II a IV.

El *renio* se recupera a partir de los polvos de chimenea en la combustión de minerales de MoS_2 y desde los residuos de la fundición de algunos minerales de Cu. Es usual el tenerlo en solución como ion perrenato, ReO_4^-. Una vez realizada la concentración de las soluciones, se precipita la sal escasamente soluble $KReO_4$ por adición de KCl.

Todos los isótopos del tecnecio son radioactivos. El ^{99}Tc (2.12 X 10^5 años) se recobra en cantidades del orden de kilogramos a partir de los residuos de procesos de fisión. Puede haber de hecho sobre la Tierra más ^{99}Tc que Re.

Los metales se obtienen por reducción con $H_{3\,2}$ de los óxidos o de los compuestos $(NH_4)MO_4$. Poseen puntos de fusión muy grandes y no son reactivos a la temperatura ambiente. Arden en O_2 a 400° C formando los óxidos volátiles M_2O_7. Se disuelven en caliente en una solución acuosa de Br_2 o en HNO_3 formando el oxoácido. El Re se disuelve en H_2O_2 al 30%.

El renio se emplea principalmente en la aleación Pt-Re soportada sobre alúmina para el reformado catalítico de petróleos. Debido a su radioactividad, el tecnecio se utiliza en el examen radiográfico del hígado y de otros órganos internos.

COMPUESTOS DE RENIO

Para lo que aquí se pretende, puede suponerse que los compuestos de tecnecio son similares a los de Re.

25-13
Compuestos binarios

El óxido volátil amarillo, Re_2O_7, es muy higroscópico y soluble en agua, desde la que puede obtenerse por evaporación del óxido hidratado, $O_3ReOReO_3(H_2O)_2$. En NaOH se forma el ion perrenato, $ReO_4{}^-$.

Por saturación de una solución de HCl o H_2SO_4 de ReO_4^- con H_2S, se obtiene el *sulfuro* negro, Re_2S_7. Este procedimiento se utiliza para la recuperación de Re desde los residuos.

Los únicos *haluros* en los estados de oxidación VI y VII son los compuestos volátiles, ReF_6 y ReF_7. Por cloración de Re a unos 550° C se forma el compuesto pardo rojizo oscuro, Re_2Cl_{10} , que es un dímero como los Mo_2Cl_{10} o Ta_2Cl_{10} (página 485). El líquido se descompone por calentamiento formándose el *tricloruro* que es un compuesto cluster cuya estructura se muestra en la *figura 25-5.* Las unidades Re_3Cl_9 se unen en un polímero por compartición de átomos de Cl. Esta unidad es muy estable, persiste en el vapor a 600° C y constituye la base estructural de una gran parte de la química del Re^{III}.

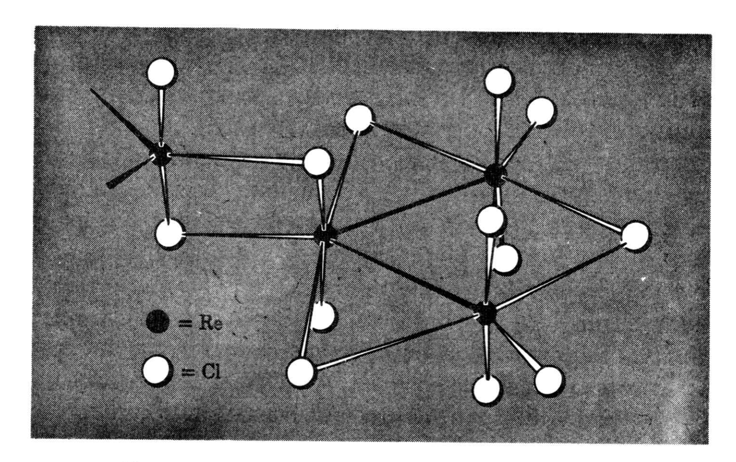


Figura 25-5 *Estructura "cluster" del* Re_3Cl_9.

25-14
Oxocompuestos y complejos

Como ocurría en el Mo y W, los oxocompuestos son importantes, en especial en los estados de oxidación V y VII.

Las sales del ion *perrenato,* ReO_4^-, tienen solubilidades similares a los percloratos, pero las del TcO_4^- son las más solubles. El ión tetrafenilarsonio, Ph_4As^+, forma un perrenato insoluble apropiado para análisis gravimétrico.

Los iones son estables en el agua y son oxidantes débiles. En solución de HCl, el ReO_4^- se reduce parcialmente por el hipofosfito al clorocomplejo $Re^{IV}Cl_6^{2-}$ que forma sales estables como el K_2ReCl_6, y al ion $Re_2Cl_8^{2-}$, que es isoelectrónico con el $Mo_2Cl_8^{4-}$ y contiene un enlace cuádruple entre los átomos metálicos.

Oxocomplejos. Como en el caso del Mo, existen numerosos oxocomplejos. El Re_2Cl_{10} se disuelve en una solución acuosa de HCl concentrado formando el ion $[ReOCl_5]^{2-}$. Las oxoespecies pueden contener grupos Re = O, Re-O-Re y *trans* O = Re = O (el Mo^{VI} tiene grupos dioxo *cis*) y grupos lineales O = Re-O–Re = O.

Existe una amplia química de los compuestos de oxorenio(V) con ligandos fosfina. Los complejos $ReOCl_3(PR_3)_2$ se obtienen por interacción de ReO_4^- con PR_3 en etanol que contiene HCl. El ion haluro (u otro ligando) opuesto al enlace Re = O es lábil; en etanol, por ejemplo, se sustituye rápidamente formándose $ReOCl_2(OEt)(PR_3)_2$.

LOS METALES DEL PLATINO

25-15
Observaciones generales

Los seis miembros más pesados del grupo VIII son el rutenio, osmio, rodio, iridio, paladio y platino. Todos son elementos escasos siendo el platino el más común con una abundancia de un 10^{-6}% mientras que las de los restantes son del orden de 10^{-7}%. Se presentan como metales, con frecuencia como aleaciones como el osmiridio y en los arseniuros, sulfuros y otros minerales. Generalmente no sólo se asocian los elementos entre sí, sino también con el níquel, cobre, plata y oro.

Las composiciones de los minerales y los métodos de extracción varían mucho. Una fuente importante es el sulfuro de Ni-Cu de Sudáfrica. Después de concentrar el mineral por gravitación y flotación, se realiza la fundición con caliza, coque y arena y se trata en un convertidor Bessemer. La "mata" de sulfuro de Ni-Cu resultante se moldea y convierte en ánodos. Por electrólisis de la solución sulfúrica ácida, el Cu se deposita en el cátodo y el Ni permanece en solución desde la que se recupera después

por electrodeposición; los metales del platino, plata y oro se concentran en los barros anódicos. Los procedimientos subsiguientes de separación de los elementos son muy complicados. Aunque la mayoría de las separaciones suponen precipitaciones o cristalizaciones clásicas, también son adecuados los procedimientos de intercambio iónico y de extracción con disolventes.

Los metales son de color blanco grisáceo y se obtienen inicialmente en forma de polvo por combustión de sales como el $(NH_4)_2PtCl_6$. Casi todos los compuestos de estos elementos forman el metal cuando se calientan. Sin embargo, el Os se oxida fácilmente en el aire formando un óxido muy volátil, OsO_4, y el Ru pasa a RuO_2, siendo necesaria la reducción con H_2.

Los metales pueden depositarse desde las soluciones ácidas por acción del Zn, procedimiento de recuperación muy común que se conoce con el nombre de "cementación".

Los metales son químicamente inertes, en especial cuando se tienen en forma masiva. El Ru y Os se atacan mejor por fusión oxidante alcalina, el Rh e Ir por HCl + $NaClO_3$ a temperaturas de 125 a 150° C y el Pd y Pt por Hcl concentrado + Cl_2 o por agua regia.

Los metales en forma de malla o de panes y en especial sobre soportes como la alúmina o el carbón activo, sobre los que se absorben las sales metálicas y se reducen *in situ,* se emplean mucho como catalizadores industriales. Uno de los mayores usos del Pt es como catalizadores Pt-Re o Pt-Ge sobre alúmina en el reformado o "plataformado" del petróleo crudo. Los compuestos de Pd y Rh se utilizan en síntesis catalítica homogénea (capítulo 30). Los "superquemadores" catalíticos que se emplean cada vez más en los tubos de escape de los automóviles, emplean un catalizador de platino.

El platino o sus aleaciones se utilizan en los contactos eléctricos.

El Pd y Pt son capaces de absorber grandes volúmenes de hidrógeno molecular, empleándose el Pd para la purificación de H_2 por difusión, puesto que el Pd metal sólo es permeable al hidrógeno.

25-16
Observaciones generales sobre la química de los metales del platino

Las químicas de estos elementos tienen algunas características comunes pero existen grandes variaciones que dependen de las estabilidades diferentes de los estados de oxidación, estereoquímicas y otros factores. Existe poca analogía con el Fe, Co, y Ni, con excepción de algunos compuestos de ligandos ácidos π como CO y de las estequiometrías de los compuestos. Los estados de oxidación importantes se relacionan en la tabla 25-1. Algunos puntos generales son los siguientes:

1. *Compuestos binarios.* Los haluros, óxidos, sulfuros, fosfuros y similares son de escasa importancia.

2. *Química en solución acuosa.* Consiste casi exclusivamente en la de los compuestos complejos. Los aquaiones de Ru^{II}, Ru^{III}, Rh^{III} y Pd^{II} existen en soluciones de aniones no complejantes, es decir, ClO_4^-, BF_4^-, CF_3SO_3 o *p*-toluensulfonato, pero en general carecen de importancia.

Son solubles en agua un gran conjunto de iones complejos, en especial con ligandos donadores haluros o nitrógeno. Muchos de éstos se han utilizado en estudios cinéticos y de intercambio debido al interés de *a*) los efectos *trans,* en especial con complejos plano-cuadrados de Pt^{II}, *b*) las diferencias en los mecanismos de sustitución entre iones de las tres series de metales de transición, y *c*) los procesos de transferencia electrónica muy rápidos con iones complejos de metales pesados.

3. *Compuestos con ligandos ácidos* π. a) Todos los elementos forman carbonilos binarios, pero el Pd y Pt tienen una mayoría de compuestos polinucleares. En el caso de estos dos elementos se conocen carbonilos polinucleares sustituidos y los seis elementos forman haluros de carbonilo y una gran variedad de complejos de carbonilo que contienen otros ligandos.

b) Los complejos de nitrosilo (NO) del Ru son una característica esencial de su química.

c) Se conoce una química amplia de complejos con fosfinas terciarias y fosfitos y, en menor extensión, con R_3As y R_2s. Algunos de ellos son catalizadores homogéneos útiles (capítulo 30).

En todos los elementos son comunes los complejos mixtos de PR_3 con ligandos CO, alquenos, haluros e hidruros por lo menos en un estado de oxidación.

d) Todos los elementos poseen una gran tendencia a formar enlaces con el carbono, en especial con alquenos y alquinos; el Pt^{II}, Pt^{IV} y, en menor extensión, el Pd^{II} tienen fuerte tendencia a la formación de enlaces σ mientras que el Pd^{II} forma muy fácilmente especies π-alilo (sección 29-16).

e) Cuando los haluros metálicos en altos estados de oxidación se reducen, en especial en presencia de fosfinas terciarias u otros ligandos, la formación de complejos con enlaces M-H es un hecho característico. Asimismo es normal la sustracción de hidrógeno del medio de reacción, como alcoholes o dimetilformamida.

Tabla 25-1 *Estados de oxidación de los metales del platino* (Los tipos en negrita muestran los estados principales).

Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
0	**0**	0	0	**0**	**0**
—	—	**1**	**1**	—	—
2	2	2	2	**2**	**2**
3	**3**	**3**	**3**	—	—
4	**4**	4	**4**	4	**4**
5[ab]	5[ab]	5[a]	5[a]	5[a]	5[a]
6[ab]	6[ab]	6[a]	6[a]	6[a]	6[a]
7[ab]	7[ab]				
8[ab]	**8**[ab]				

[a] En fluoruros o fluorocomplejos.
[b] En óxidos u oxoaniones.

4. *Estados de oxidación.* Los principales se indican en la tabla 25-1.

5. *Estereoquímica.* Solamente en algunos compuestos el número de coordinación excede de seis, por ejemplo, $OsH_4(PR_3)_3$ y $IrH_5(PR_3)_2$. La mayoría de los complejos en estados de oxidación +3 y +4 son octaédricos. Las especies d^3, Rh^I, Ir^I, Pd^{II} y Pt^{II}, son normalmente planas-cuadradas o 5-coordinadas.

En el Ru y Os, los estados +2 son 5- o 6-coordinados.

RUTENIO Y OSMIO

25-17
Oxocompuestos de rutenio y osmio

Uno de los hechos más característicos de la química del Ru y Os es la oxidación por agentes oxidantes en solución acuosa formándose los *tetraóxidos* volátiles.

El RuO_4 amarillo anaranjado (pf 25° C) se forma cuando las soluciones ácidas que contienen Ru se oxidan por MnO_4^-, Cl_2 o $HClO_4$ caliente. Puede destilarse desde las soluciones o arrastrarse en corriente gaseosa.

El OsO_4 incoloro (pf 40° C) se obtiene con mayor facilidad y como oxidante fuerte basta el HNO_3. Las destilaciones, en primer lugar del OsO_4, y a continuación del RuO_4, se usan para separarlos de los metales del platino restantes. El RuO_4 se recoge en soluciones concentradas del HCl en las que se reduce a una mezcla de clorocomplejos de Ru^{III} y Ru^{IV}. El producto evaporado se vende como "$RuCl_3 \cdot 3H_2O$", que es el material de partida más común para la síntesis de compuestos de Ru.

Los tetraóxidos constan de moléculas tetraédricas. Se extraen desde las soluciones acuosas mediante CCl_4. Los dos compuestos son agentes oxidantes poderosos. El OsO_4 se emplea en química orgánica para la oxidación de olefinas a *cis*-dioles. También se utiliza como tintura biológica, ya que la materia orgánica lo reduce. Es especialmente peligroso para los ojos, por lo que debe manejarse cuidadosamente. El RuO_4 es mucho más reactivo y puede reaccionar vigorosamente con la materia orgánica; es muy tóxico.

Por disolución de OsO_4 en medio básico se obtiene un *oxoanión* incoloro

$$OsO_4 + 2OH^- = [OsO_4(OH)_2]^{2-}$$

que puede reducirse a $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$.

El oxorutenato RuO_4^{2-} naranja mucho menos estable se obtiene por fusión de los compuestos de Ru con Na_2O_2 y posterior disolución del fundido en agua. La diferencia en la estequiometría puede deberse a la capacidad mayor del anión 5*d* para aumentar su esfera de coordinación.

La reducción del RuO_4 por el HCl en presencia de KCl produce cristales rojos de $K_4[Ru_2OCl_{10}]$. Esta oxoespecie de $Ru^{IV}(d^4)$ es dia-

magnética ya que los electrones se aparean en un orbital molecular que se extiende sobre el grupo puente *lineal* Ru-O-Ru.

25-18
Complejos y aquaiones de rutenio

El producto comercial "$RuCl_3 \cdot 3H_2O$" se reduce a clorocomplejos de rutenio (III) por evaporación con HCl. Empleando grandes concentraciones de Cl^- puede obtenerse el ion $[RuCl_6]^{3-}$. La velocidad de desplazamiento de Cl^- por H_2O disminuye cuando aumenta el número de iones Cl^-, de modo que mientras que la hidrólisis del $[RuCl_6]^{3-}$ a $[RuCl_5(H_2O)]^{2-}$ ocurre en cuestión de segundos en el agua, el tiempo medio de reacción para la conversión de $[RuCl(H_2O)_5]^{2-}$ hasta $[Ru(H_2O)_6]^{3+}$ es aproximadamente 1 año. Las especies intermedias como *trans*-$[RuCl_2(H_2O)_4]^+$ pueden aislarse por procedimientos de intercambio iónico.

El Cl^- puede eliminarse mediante $AgBF_4$ y el ion +3 se reduce electrolíticamente hasta el aquaión + 2 que se oxida con facilidad:

$$[Ru(H_2O)_6]^{3+} + e = [Ru(H_2O)_6]^{2+} \qquad E^\circ = 0.23\ V$$

25-19
Complejos aminados de rutenio

Existe una química extensa del Ru con ligandos N. En la *figura 25-6* se resume una parte de ella. El grupo $Ru(NH_3)_5{}^{2+}$ posee notables propiedades de enlace π y forma complejos con CO, RNC, N_2O, y SO_2; su complejo de dinitrógeno fue el primero de N_2 que se obtuvo.

- $RuCl_3aq \xrightarrow{N_2H_4} [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$
- $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+} \underset{N_2}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} [Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$
- $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} \xrightarrow{CO} [Ru(NH_3)_5CO]^{2+}$
- $RuCl_3aq \xrightarrow{Zn,\ NH_4OH,\ NH_4Cl,\ \text{ebullición}} [Ru(NH_3)_6]^{2+}$
- $[Ru(NH_3)_6]^{2+} \xrightarrow[\text{al aire}]{\text{oxidación}} [Ru(NH_3)_6]^{3+}$
- $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+} \xrightarrow{NH_4OH,\ Cl_2,\ 25^\circ} [Ru(NH_3)_6]^{3+}$
- $[Ru(NH_3)_6]^{3+} \xrightarrow{Cl_2} [Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$
- $[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+} \xrightarrow{NH_4OH} [Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$

Figura 25-6 *Algunas reacciones de aminas de rutenio.*

25-20
Complejos de óxido nítrico

Los dos elementos forman complejos octaédricos ML_5NO que tienen un grupo M-NO. Dependiendo de la naturaleza de L, pueden ser catiónicos, aniónicos o neutros. El grupo MNO puede persistir después de muchas transformaciones químicas de esos complejos.

Las soluciones de rutenio que se han tratado en cualquier instante con HNO_3 pueden contener, y de hecho así ocurre, especies nitrosilo que son entonces difíciles de separar. Se detectan fácilmente por su absorción en la región de infrarrojo 1930 a 1845 cm^- (sección 28-14).

25-21
Complejos de fosfinas terciarias

Los dos elementos tienen una química extensa con estos ligandos ácidos π. En la *figura 25-7* se muestran algunas reacciones representativas para el Ru. Los complejos $RuHCl(PPh_3)_3$ y $RuH_2(PPh_3)_3$ son interesantes puesto que son catalizadores muy activos en la hidrogenación homogénea selectiva de alquenos (sección 30-7).

RODIO E IRIDIO

25-22
Complejos de rodio(III) e iridio(III), d^6

Se conocen muchos complejos octaédricos, diamagnéticos y cinéticamente inertes similares a los de Co^{III}, pero se diferencian de éstos, en primer

$$RuH_2(N_2)(PPh_3)_3 \xleftarrow[AlEt_3]{N_2} RuClH(PPh_3)_3 \xrightarrow{CO} RuClH(CO)(PPh_3)_3$$

$RuH_2(N_2)(PPh_3)_3 \rightleftarrows RuH_2(PPh_3)_4$ (N_2)

$RuCl_2(PPh_3)_3 \xrightarrow{H_2,\ NEt_3,\ benceno} RuClH(PPh_3)_3$

$$RuH_2(PPh_3)_4 \xleftarrow[NaBH_4,\ benceno]{PPh_3} RuCl_2(PPh_3)_3 \xrightarrow{acacH} Ru(acac)_2(PPh_3)_2$$

$“RuCl_3 \cdot 3H_2O” \xrightarrow{PPh_3,\ EtOH} RuCl_2(PPh_3)_3$

$$mer\text{-}RuCl_3(PPhEt_2)_3 \xleftarrow[EtOH]{PPhEt_2} “RuCl_3 \cdot 3H_2O”$$

$“RuCl_3 \cdot 3H_2O” \xrightarrow{MeOCH_2CH_2OH\ ebullición,\ PPhEt_2} [Ru_2Cl_3(PPhEt_2)_6]Cl$

Figura 25-7 *Algunas reacciones de complejos de fosfinas terciarias de rutenio. Obsérvese que el uso de fosfinas diferentes puede dar productos distintos.*

lugar, en que los complejos halogenados octaédricos se forman fácilmente, como por ejemplo, $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$ y $[IrCl_6]^{3-}$. En segundo, excepto en circunstancias especiales en el Rh, en que la reducción de complejos trivalentes no conduce a los divalentes. Cuando los ligandos son halógenos, aminas o agua, la reducción produce el metal o, bajo condiciones controladas, un *hidruro* complejo como el $[Rh(NH_3)_5H]SO_4$; cuando están presentes ligandos ácidos π, se produce la reducción a Rh^I o Ir^I o a hidruros complejos de iridio(III).

Clororrodatos; el aquaión Rh^{III}. Por fusión de Rh con NaCl en Cl_2 seguida de solución en agua y cristalización, se obtiene el $Na_3[RhCl_6]$. La adición de OH^- a este ion rosa produce el *óxido hidratado,* Rh_2O_3 que si se disuelve en $HClO_4$ diluido da $[Rh(H_2O_6]^3$ cuyas sales amarillas pueden cristalizarse.

Cuando se disuelve Rh_2O_3 en HCl y se evaporan las disoluciones, se obtiene un material delicuescente rojo oscuro, $RhCl_3 \cdot nH_2O$, que es el material de partida usual en la síntesis de compuestos de Rh. Se disuelve en los alcoholes y en el agua. Sus soluciones recién preparadas no producen AgCl con ion Ag^+ pero si se hierven, las soluciones pardo rojizas cambian al amarillo del $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$. En la *figura 25-8* se muestran algunas de sus reacciones.

25-23
Complejos de rodio(IV) e iridio(IV), d^5

El Rh^{III} es muy difícil de oxidar, por lo que sólo se conocen algunos compuestos inestables de Rh^{IV}. Los complejos octaédricos de Ir^{IV} son estables y poseen un electrón desapareado ($t_{2g}{}^5$).

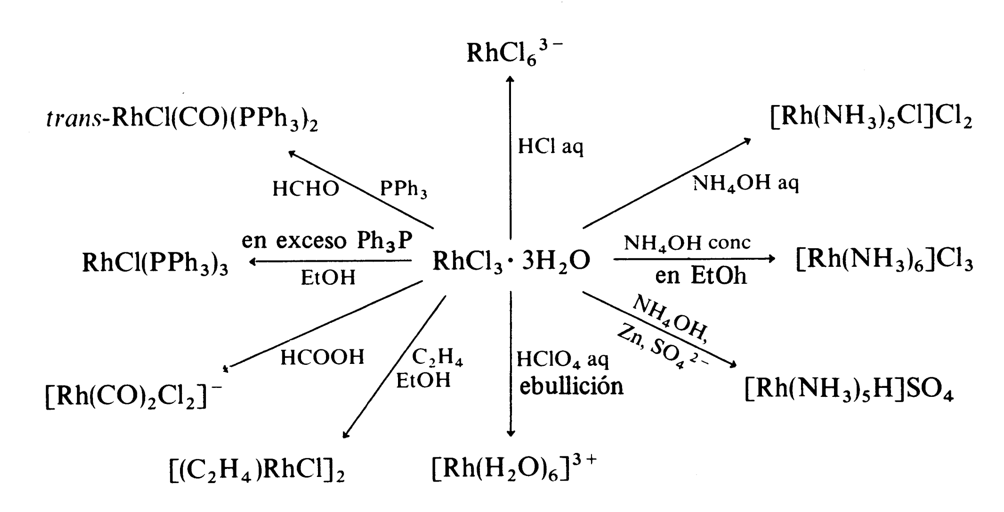


Figura 25-8 *Algunas reacciones del tricloruro de rodio.*

Hexacloroiridatos. Los hexacloroiridatos se obtienen calentando Ir + NaCl en corriente de Cl_2. La sal negra Na_2IrCl_6 es muy soluble en agua; el denominado "ácido cloroirídico" (véase ácido cloroplatínio, página 440). es una sal de oxonio, $(H_3O)_2IrCl_6 \cdot 4H_2O$. Estos materiales sirven para preparar otros complejos de Ir.

El ion pardo rojizo oscuro $Ir^{IV}Cl_6{}^{2-}$ se reduce rápida y cuantitativamente en solución concentrada de OH^-, produciendo el ion $Ir^{III}Cl_6{}^{3-}$ verde amarillo:

$$2IrCl_6{}^{2-} + 2OH^- \rightleftharpoons 2IrCl_6{}^{3-} + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O$$

El ion $IrCl_6{}^{2-}$ oxida muchos compuestos orgánicos y también se reduce cuantitativamente por KI y $C_2O_4{}^{2-}$.

En solución *ácida* tenemos

$$2IrCl_6{}^{2-} + H_2O = 2IrCl_6{}^{3-} + \tfrac{1}{2}O_2 + 2H^+$$
$$K = 7 \times 10^{-8}\ \text{atm}^{1/2}\ \text{mol}^3\text{l}^{-2}\ (25°\ \text{C}).$$

de manera que en HCl 12 *M*, la oxidación del $Ir^{III}Cl_6{}^{3-}$ ocurrirá parcialmente a 25° C y completamente por ebullición.

25-24
Complejos de rodio(II), d^7

Sólo se conocen algunos, y los principales son los *carboxilatos* binucleares diamagnéticos que tienen estructura común de cuatro puentes. Las posiciones finales pueden estar ocupadas por moléculas de disolvente; con donadores oxigenados los complejos son verdes o azules pero con ácidos π, como PPh_3, son de color rojo anaranjado. Los carboxilatos se obtienen por ebullición de $RhCl_3 \cdot aq$ con $NaCO_2R$ en metanol. La acción de ácidos no complejantes muy fuertes produce el aquaión de $Rh_2{}^{4+}$ que también posee un enlace Rh-Rh.

25-25
Complejos de rodio(I) e iridio(I), d^8

Todos estos complejos diamagnéticos, plano-cuadrados o 5-coordinados tienen ligandos ácidos π y se forman por reducción de Rh^{III} o Ir^{III} en presencia del ligando. Se han estudiado con detalle debido a que proporcionan los mejores sistemas para estudiar la reacción de adición oxidativa (página 531) que es un hecho característico de los complejos plano-cuadrados d^8. Los equilibrios para el complejo *trans*-$IrX(CO)(PR_3)_2$ por ejemplo, se

$$trans\text{-}Ir^{I}Cl(CO)(PPh_3)_2 + HCl \rightleftharpoons Ir^{III}Cl_2H(CO)(PPh_3)_2$$

desplazan hacia el lado del Ir^{III} por lo que estos complejos pueden caracterizarse fácilmente. Los complejos de Rh^{III} son mucho menos estables.

Los *trans-clorocarbonilbis(trifenilfosfina)rodio e -iridio, trans-* $MCl(CO)PPh_3)_2$, son compuestos amarillos que se obtienen por reducción de los haluros en alcoholes que contienen PPh_3 mediante HCHO, que actúa como reductor y como fuente de CO.

El *bis(dicarbonil)diclorodirodio,* $[Rh(CO)_2Cl]_2$, se obtiene pasando CO saturado con etanol sobre $RhCl_3J3H_2O$ a unos 100° C, sublimando el compuesto en forma de agujas rojas. Posee la estructura que se muestra en la *figura 25-9* en la que la coordinación alrededor de cada átomo de Rh es plana y existen cloruros puente con un ángulo diédrico acusado a lo largo de la línea Cl-Cl. Parece existir también algo de interacción directa entre los electrones de los orbitales del rodio que son perpendiculares a los planos de coordinación.

Este cloruro de carbonilo es un producto de partida útil de otras especies de Rh(I) y se escinde por ligandos donadores formando complejos *cis*-dicarbonilo, por ejemplo,

$$[Rh(CO)_2Cl]_2 + 2L \longrightarrow 2RhCl(CO)_2L$$

$$[Rh(CO)_2Cl]_2 + 2Cl^- \longrightarrow 2[Rh(CO)_2Cl_2]^-$$

$$[Rh(CO)_2Cl]_2 + acac^- \longrightarrow 2Rh(CO)_2(acac) + 2Cl^-$$

El *hidrurocarboniltris(trifenilfosfina)rodio,* es un sólido cristalino amarillo con estructura **bpt** con grupos fosfina ecuatoriales. Se prepara por la reacción

$$trans\text{-}RhCl(CO)(PPh_3)_2 + PPh_3 \xrightarrow[EtOH]{NaBH_4} RhH(CO)(PPh_3)_3$$

pero también se forma por la acción de CO + H_2 bajo presión sobre prácticamente cualquier compuesto de rodio en presencia de un exceso de PPh_3. Se emplea principalmente como catalizador para la hidroformilación de alquenos (sección 30-8).

El *clorotris(trifenilfosfina)rodio,* $RhCl(PPh_3)_3$, es un sólido cristalino de color violeta rojizo que se forma por reducción de soluciones etanólicas de $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ con un exceso de PPh_3. Se utiliza como catalizador para la hidrogenación de olefinas y otras sustancias no saturadas (sección 30-7). Sufre muchas reacciones de adición oxidativa (sección 30-2) y toma fácilmente CO desde los complejos de carbonilos metálicos y a partir de compuestos orgánicos como los cloruros de acilo y aldehídos, a menudo a la temperatura ambiente, formando $RhCl(CO)(Ph_3)_2$.

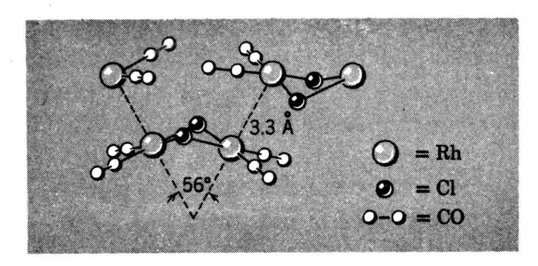
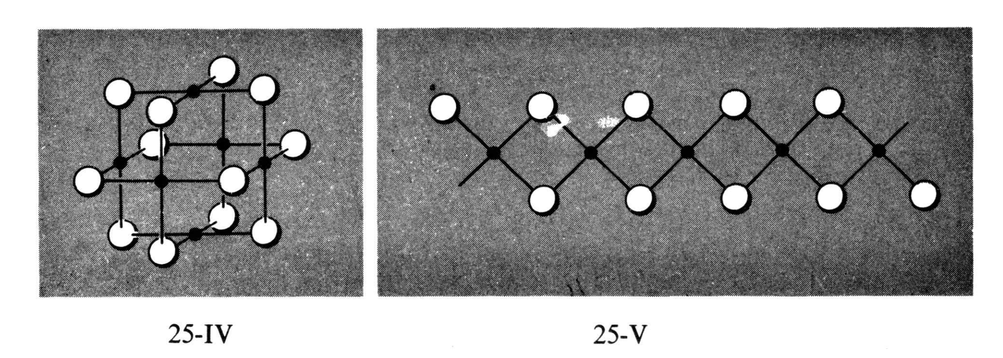


Figura 25-9 *Estructura del* $[Rh(CO)_2Cl]_2$ *cristalino.*

PALADIO Y PLATINO

25-26
Cloruros

El cloruro paladioso, $PdCl_2$, se obtiene por cloración de paladio. A temperaturas superiores a los 550° C se produce la forma α inestable, mientras que por debajo de dicha temperatura, aparece la forma β. Las dos formas las posee también el $PtCl_2$. Las formas β tienen estructura molecular con unidades M_6Cl_{12} (25-IV); la estabilización se debe a los puentes halogenados en vez de a los enlaces metal-metal. Aunque la estructura del $PtCl_2$ α no es segura, es diferente de la del $PdCl_2$ α que posee una cadena aplanada (25-V). En las dos estructuras, el átomo metálico tiene una coordinación plana cuadrada característica de Pd^{II} y Pt^{II}.



25-IV 25-V

El *cloruro platínico,* $PtCl_4$, se obtiene en forma de cristales pardo rojizos por calentamiento de ácido cloroplatínico, $(H_3O)_2PtCl_6$, en corriente de cloro. Es soluble en agua y en HCl. El cloruro análogo de Pd^{IV} no existe.

25-27
Complejos de paladio(II) y platino(II), d^{10}

El ion paladioso, Pd^{2+}, se presenta en el PdF_2 y es paramagnético. Sin embargo, el *aquaión* $Pd(H_2O)_4{}^{2+}$ tiene sus spines apareados y todos los

complejos de Pd y Pt son diamagnéticos. Las sales pardas delicuescentes como $[Pd(H_2O)_4](ClO_4)_2$ pueden obtenerse cuando se disuelve Pd en HNO_3 o PdO en $HClO_4$.

El *acetato paladioso* se obtiene en forma de cristales pardos cuando la esponja de Pd se disuelve en ácido acético que contiene HNO_3. Es un compuesto trímero de fórmula $[Pd(CO_2Me)_2]_3$. Los átomos metálicos forman un triángulo con grupos acetato como puentes. El acetato actúa como los de Pb^{IV} y Hg^{II} (página 311), en el ataque de hidrocarburos aromáticos; estas reacciones de "paladación" están implicadas en muchos procesos catalíticos (véase capítulo 30).

Los *complejos de paladio(II) y platino(II) son plano-cuadrados o 5-coordinados,* con las fórmulas $ML_4{}^{2+}$, $ML_5{}^{2+}$, ML_3X^+, *cis-* y *trans* -ML_2X_2, $MX_4{}^-$, y ML_3X_2, donde L es un ligando neutro y X un ion mononegativo. Los de paladio son termodinámica y cinéticamente menos estables que su análogos de Pt^{II}. Por otra parte, las dos series de complejos son similares. La inercia cinética de los complejos de Pt^{II} (y también de Pt^{IV}) es la causa de que desempeñen un papel muy importante en el desarrollo de la química de la coordinación. Muchos estudios realizados con complejos de platino sobre isomería geométrica y mecanismos de reacción han ejercido una gran influencia sobre nuestra comprensión de la química de los complejos (véase también Cr^{III}, Co^{III}, Rh^{III}).

Existe de hecho una preferencia por los ligandos amina, halógenos, CN^-, fosfinas terciarias y sulfuros R_2S, mientras que la afinidad por los ligandos oxigenados y F^- es pequeña. Aquí se muestran claramente los conceptos de ácidos y bases duros y blandos, o clases de metales A y B (ver la página 195). La fuerte unión de atomos donadores pesados como el P se debe en parte al enlace π.

Muchos complejos tienen puentes haluros o de otra clase, por ejemplo,

```
L     X     L     Pr3P     S—C≡N     Cl      X     S     L
  \  / \  /           \   /       \   /         \  / \  /
   M     M             Pt           Pt            M     M
  /  \ /  \           /   \       /   \         /  \ /  \
L     X     L     Cl     N≡C—S     PPr3     L     S     X
                                                  R
```

Los complejos puentes pueden escindirse por acción de donadores, formándose especies mononucleares, por ejemplo,

$$\left[\begin{array}{ccccc} Bu_3P & & Cl & & Cl \\ & Pd & & Pd & \\ Cl & & Cl & & PBu_3 \end{array}\right] + 2C_6H_5NH_2 \longrightarrow 2\left[\begin{array}{ccc} Bu_3P & & Cl \\ & Pd & \\ Cl & & NH_2C_6H_5 \end{array}\right]$$

Aniones halogenados, MCl_4^-. Las sales de los aniones halogenados, MCl_4^{2-}, son materiales de partida usuales. El ion amarillento $PdCl_4^{2-}$ se obtiene cuando se disuelve $PdCl_2$ en HCl. El ion $PtCl_4^{2-}$ rojo se obtiene por reducción del $PtCl_6^{2-}$ con ácido oxálico o N_2H_5Cl.

25-28
Interacciones metal-metal en complejos plano-cuadrados

Con frecuencia los complejos plano cuadrados en estado cristalino se empaquetan unos sobre otros. Incluso cuando las distancias metal-metal sean demasiado largas como para que exista un verdadero enlace, se pueden presentar interacciones débiles entre orbitales *d* de átomos metálicos adyacentes. Un ejemplo de esto es el $PtenCl_2$ que muestra la *figura 25-10a;* otros pueden ser los dimetilglioximatos de Ni y Pd. Las sales $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, $[Pd(NH_3)_4][Pd(SCN)_4]$, o $[Cu(NH_3)_4][PtCl_4]$ también tienen cationes y aniones agrupados, de modo que se forman cadenas de átomos metálicos. Cuando *los dos* átomos metálicos son Pt^{II}, el cristal es verde aunque los cationes constituyentes sean incoloros o amarillo suave y los aniones rojos. También existe, *a*) dicroismo acentuado con gran absorción de la luz polarizada en dirección a las cadenas metálicas, y *b*) un aumento de la conductividad eléctrica a lo largo de la cadena. Si, como ocurre en el $[Pt(EtNH_2)_4][PtCl_4]$, el impedimento estérico es demasiado

(a)

(b)

Pt^{II}----Br(chain) = ~3.1 Å

Figura 25-10 *(a) Agrupaciones, lineales de moléculas planas* Pt $enCl_2$. *(b) Cadenas en las que alternan átomos de* Pt^{II} *y* Pt^{IV} *con iones bromuro puente en el* $Pt(NH_3)_2Br_3$.

grande, la estructura es diferente y el cristal tiene color rosa, resultante de la suma de colores de los constituyentes.

Una clase parecida de compuestos con estructuras de tipo cadena se diferencian en que los metales están unidos por puentes haluros (*figura 25-10b*). Una vez más existe gran conductividad eléctrica a lo largo de la cadena $-X-M^{II}-X-M^{IV}-X-$.

Complejos pentacoordinados. La sustitución e isomerización de los complejos plano-cuadrados de Pd^{II} y Pt^{II} se produce mediante una vía asociativa que implica la formación de intermedios 5-coordinados. Algunos complejos estables poseen ligandos multifuncionales como el tris o-(difenilarsino) fenilarsina, (QAS), que forma sales como por ejemplo $[Pd(QAS)]^+$. El platino forma las sales $(R_4N)_3[Pt(SnCl_3)_5]$.

25-29
Complejos de platino(IV), d^6

Existen escasos complejos de Pd^{IV}; concretamente se forma un nitratocomplejo cuando se disuelve Pd en HNO_3 concentrado. No obstante, el Pt^{IV} forma muchos complejos octaédricos térmicamente estables e inertes desde el punto de vista cinético, que varían desde los catiónicos como el $Pt(NH_3)_6Cl_4$ hasta los aniónicos como el $K_2[PtCl_6]$.

Los más importantes son los *hexacloroplatinatos* de sodio o potasio que se utilizan como materiales de partida para la síntesis de otros compuestos. El denominado "ácido cloroplatínico" es una sal de oxonio, $(H_3O)_2PtCl_6$. Se obtiene en forma de cristales anaranjados cuando se evapora una solución de Pt en agua regia o en HCl saturado de cloro.

25-30
Complejos de paladio(O) y platino(O)

Todos ellos contienen ligandos ácidos π, principalmente las fosfinas terciarias. El complejo $M(PPh_3)_4$ se obtiene cuando se reduce el K_2PdCl_4 o el K_2PtCl_4 con N_2H_4 en etanol que contiene PPh_3. Estos complejos con facilidad presentan reacciones de adición oxidativa (página 531) en las que se pierden dos moléculas de PPh_3 por ejemplo,

$$Pt(PPh_3)_4 + CH_3I = PtI(CH_3)(PPh_3)_2 + 2PPh_3$$

También forman complejos con O_2, alquenos y alquinos (capítulo 29).

PLATA Y ORO

25-31
Comentarios generales

A pesar de la analogía de sus estructuras electrónicas que contienen un electrón *s* externo respecto a la capa completada *d* y de sus potenciales de

ionización elevados, sólo existen similitudes limitadas entre Ag, Au y Cu, que son las siguientes:

1. Los metales cristalizan en la misma estructura cúbica centrada en las caras (*ecc*).

2. Los óxidos Cu_2O y Ag_2O tienen la misma estructura cúbica centrada en el espacio en la que el átomo metálico tiene dos O muy próximos y cada O está rodeado tetraédricamente por cuatro átomos metálicos.

3. Aunque la secuencia de constantes de estabilidad para los complejos halogenados de muchos metales es F > Cl > Br > I, el Cu^I y la Ag^I pertenecen al grupo de iones de metales más nobles y el orden es el inverso.

4. El Cu^I y la Ag^I (y en menor grado, el Au^I) forman tipos similares de complejos tales como $[MCl_2]^+$, $[Et_3AsMI]_4$ y K_2MCl_3.

5. Ciertos complejos de Cu^{II} y Ag^{II} son isomorfos y los iones Ag^{III}, Au^{III} y Cu^{III} también forman complejos similares.

Aparte de los iones complejos, el único catión estable es Ag^+. El ion Au^+ es muy inestable con respecto a la desproporcionación:

$$3Au^+(aq) = Au^{3+}(aq) + 2Au(s) \qquad K \approx 10^{10}$$

El Au(III) se encuentra invariablemente complejado en todas las soluciones, generalmente como especie aniónica del tipo $[AuCl_3OH]^-$. Los estados de oxidación restantes, Ag^{II}, Ag^{III} y Au^I o son inestables frente al agua o sólo existen en compuestos insolubles o especies complejas. Las comparaciones de los potenciales normales son de utilidad limitada, puesto que depende fuertemente de la naturaleza del anión; algunas que pueden ser útiles son

$$Ag^{2+} \xrightarrow{2.0\ V} Ag^+ \xrightarrow{0.799\ V} Ag$$
$$Ag(CN)_2^- \xrightarrow{-0.31\ V} Ag + 2CN^-$$
$$AuCl_4^- \xrightarrow{1.00\ V} Au + 4Cl^-$$
$$Au(CN)_2^- \xrightarrow{-0.6\ V} Au + 2CN^-$$

25-32
Los elementos

Los elementos se encuentran ampliamente distribuidos como metales, en sulfuros y arseniuros y como AgCl. La plata por lo general se recupera en

los procesos de beneficio de otros minerales, por ejemplo, de plomo, de los metales del platino y especialmente del cobre. Los elementos se extraen por tratamiento con soluciones cianuradas en presencia de aire, formándose los cianocomplejos $M(CN)_2^-$ y recuperando los metales por adición de zinc a las soluciones anteriores. Se purifican por electrodeposición.

La *plata* es blanca, lustrosa, blanda y maleable (pf 961° C) y su conductividad eléctrica y térmica es la más alta que se conoce. Es menos reactiva que el cobre, excepto frente al azufre y sulfuro de hidrógeno que ennegresen con rapidez las superficies plateadas. La plata se disuelve en los ácidos oxidantes y en las soluciones cianuradas en presencia de oxígeno o peróxido.

El *oro* es blando y de color amarillo (pf 1063° C) con ductibilidad y maleabilidad más altas que ningún otro elemento. Carece de reactividad y no le atacan el oxígeno o azufre pero reacciona fácilmente con los halógenos o con soluciones que contienen o generan cloro, como el agua regia. Se disuelve en las soluciones cianuradas en presencia de aire o peróxido de hidrógeno formando $[Au(CN)_2]^+$.

La plata y el oro forman muchas aleaciones útiles.

COMPUESTOS DE PLATA Y ORO

25-33

Compuestos de plata(I), d^{10}

El ion argentoso, $Ag^{\cdot}$, evidentemente está solvatado en solución acuosa pero el aquaión *no* existe en las sales que prácticamente son anhidras en su totalidad. Los compuestos $AgNO_3$, $AgClO_3$ y $AgClO_4$ son solubles en agua, mientras que los Ag_2SO_4 y $AgOOCCH_3$ lo son escasamente. Las sales de los oxoaniones son iónicas. Aunque los haluros AgCl y AgBr, insolubles en agua, tienen estructura tipo NaCl, parece ser que las interacciones Ag . . . X poseen un gran carácter covalente. La adición de NaOH a las soluciones de Ag^+ produce un *óxido* de color pardo oscuro, difícil de liberar de iones alcalinos. Es básico y sus suspensiones acuosas son alcalinas:

$$\tfrac{1}{2}Ag_2O(s) + \tfrac{1}{2}H_2O = Ag^+ + OH^- \qquad \log K = -7.42$$

$$\tfrac{1}{2}Ag_2O(s) + \tfrac{1}{2}H_2O = AgOH \qquad \log K = -5.75$$

y absorben CO_2 del aire formando Ag_2CO_3. El óxido se descompone a temperaturas superiores a 160° C y se reduce al metal por H_2. El tratamiento de haluros solubles en agua con una suspensión de óxido de plata es un útil método de preparación de hidróxidos, ya que los haluros de plata son insolubles.

Por reacción del sulfuro de hidrógeno con soluciones argentosas se forma el sulfuro negro Ag_2S. El recubrimiento que se encuentra con frecuencia sobre los artículos de plata es Ag_2S que puede reducirse fácilmente por contacto con aluminio en solución diluida de Na_2CO_3.

El *fluoruro de plata* es el único haluro que forma hidratos, como el $AgF \cdot 4H_2O$. Los haluros restantes se precipitan por adición de X^- a las soluciones de Ag^+; el color e insolubilidad en agua aumentan en el sentido Cl < Br < I. El *cloruro de plata* puede obtenerse en forma de laminillas bastante resistentes que son transparentes a la mayoría de las radiaciones de la región infrarroja y se han empleado como material para celdas. El cloruro y el bromuro de plata son sensibles a la luz y se han estudiado mucho debido a su importancia en la fotografía. En el caso de ligandos monodentados, existen los *iones complejos* AgL^+, AgL^{2+}, AgL_3^+ y AgL_4^+. Las constantes K_1 y K_2 en general son más grandes mientras que K_3 y K_4 son relativamente pequeñas. En este caso, las especies principales son por lo tanto las AgL_2^+ lineales. Como consecuencia, los agentes quelatantes no forman iones simples sino complejos polinucleares. Los complejos más comunes son los que se forman disolviendo AgCl en NH_3, como por ejemplo, $[Ag(NH_3)_3]^+$, y los $[Ag(CN)_2]^-$ y $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$. Los haluros de Ag también se disuelven en soluciones con exceso de los iones haluro y de Ag^+, por ejemplo,

$$AgI + nI^- \rightleftharpoons AgI_{n+1}{}^{n-}$$

$$AgI + nAg^+ \rightleftharpoons Ag_{n+1}I^{n+}$$

25-34
Compuestos de plata(II), d^9 y plata(III), d^8

El *fluoruro* de *plata (II)* es un sólido pardo que se forma calentando Ag en el seno de F_2 y que se utiliza como agente útil de fluoración. Por oxidación de Ag_2O en solución alcalina, se obtiene el óxido negro $Ag^IAg^{III}O_2$.

Los dos iones Ag^{II} y Ag^{III} forman complejos con ligandos apropiados; el procedimiento usual consiste en oxidar Ag^+ en presencia del ligando. Así, la oxidación mediante $S_2O_8{}^{2-}$ en presencia de piridina produce el ion rojo $[Agpy_4]^{2+}$ mientras que si la solución es de periodato alcalino, se obtiene el ion $[Ag(IO_6)_2]^{7-}$.

25-35
Compuestos de oro

El *óxido* Au_2O_3 se descompone a unos 150° C en Au y O_2. Por cloración de Au a 200° C se forma *cloruro áurico*, Au_2Cl_6, en forma de cristales rojos, que por calentamiento a 160° C se transforma en *cloruro auroso*, AuCl.

Complejos. El *ion dicianoaurato,* $[Au(CN)_2]^-$, se forma fácilmente disolviendo oros en soluciones cianuradas en presencia de aire o H_2O_2.

Por interacción de Au_2Cl_6 en éter con fosfinas terciarias se forman los complejos de oro(I), R_3PAuCl, en los que el Cl^- puede sustituirse por I^- o SCN^-. Por reducción con $HaBH_4$, estos complejos forman *compuestos cluster de oro* de estequiometría $Au_{11}X_3(PR_3)_7$. El cluster es un icosaedro incompleto con un átomo central de Au.

Los alquilsulfuros de oro, $[Au(SR)]_n$, y compuestos análogos obtenidos desde los terpenos sulfurados, son muy solubles en disolventes orgánicos y probablemente, también son compuestos cluster. Se emplean como "oro líquido" en la decoración de cerámicas y artículos de vidrio que luego se cuecen dejando una película de oro.

El *oro(III),* d^8, es isoelectrónico con el Pt(II), por lo que sus compuestos son *plano-cuadrados.* Disolviendo Au en agua regia o Au_2Cl_6 en HCl se forma una solución que deposita por evaporación cristales amarillos de $[H_3O][AuCl_4]\cdot 3H_2O$. El ion tetracloroaurato (III) se hidroliza con bastante facilidad a $[AuCl_3OH]^-$.

El Au^{III} se puede extraer a partir de sus soluciones diluidas de HCl en acetato de etilo o dietiléter, con un alto coeficiente de partición. La especie amarilla en la capa orgánica es probablemente $[H_3O][AuCl_3OH]$.

Cuestionario

A

1. Establecer las diferencias principales entre los elementos de la segunda y tercera series de transición por una parte, y frente a los de la primera serie por otra con respecto a *a*) radios atómico e iónico, *b*) estados de oxidación, *c*) formación de enlaces metal-metal, *d*) estereoquímica y *e*) propiedades magnéticas.
2. ¿Por qué son similares las propiedades físicas y químicas del hafnio y el zirconio?
3. ¿Qué elementos forman compuestos cluster de manera característica en sus estados más bajos de oxidación? Dar ejemplos de los tres tipos principales, dos de los cuales posean seis átomos metálicos y el otro, tres.
4. Dibujar las estructuras de los compuestos siguientes: $Mo_2(O_2CCF_3)_4$, $Re_2Cl^8 2$; $Re_2Cl_8{}^{2-}$, "$TaCl_5$", "NbF_5", $Mo_2O_3(S_2COEt)_4$ y $Rh_2Cl_2(CO)_4$.
5. Describir las propiedades físicas y químicas del RuO_4 y OsO_4, incluyendo sus preparaciones y toxicología.
6. Relacionar todos los elementos del grupo denominado "metales del platino" y mostrar cómo y dónde se ordenan en la tabla periódica. Indicar la importancia relativa de los estados de oxidación I a VI en cada caso.
7. ¿Cuál es la naturaleza verdadera de los denominados "dihaluros" de molibdeno y wolframio?
8. Analizar la abundancia terrestre y disponibilidad comercial del tecnecio.
9. ¿Cuáles son las evidencias que existen sobre las interacciones metal-metal en compuestos que contienen complejos plano cuadrados de Ni^{II}, Pd^{II} y Pt^{II}, aglomerados de tal modo que los átomos metálicos forman cadenas perpendiculares a los planos paralelos de los complejos?

10. Mostrar con esquemas las estructuras de las formas α y β del $PdCl_2$ ¿Qué función se cree que tiene el enlace directo metal-metal en cada una?
11. ¿Cuál es la estructura del acetato de Pd^{II}?
12. ¿Cómo se prepara el $Pt(Ph_3P)_4$? ¿Qué producto se forma cuando reacciona con el ioduro de metilo?
13. Comparar la química del Cu con las de la Ag y Au. Mencionar en primer lugar las analogías importantes y luego algunas de las diferencias principales.
14. Comparar las químicas de los iones Ag^I y Au^I.
15. Escribir las ecuaciones ajustadas de los procesos siguientes: *a*) lixiviación del oro metálico por CN^- en presencia de oxígeno. *b*) La reacción del AgI con una disolución de tiosulfato (el "hipo" (sulfito) de los fotógrafos). *c*) Reacción de una solución acuosa de $AgNO_3$ con $S_2O_8^{2-}$ en presencia de gran cantidad de piridina.
16. Nombrar las sales de plata importantes que sean *a*) solubles en agua, y *b*) insolubles en ella.
17. Partiendo de un mineral sulfurado de Ni-Cu que contenga grandes cantidades de los metales del platino ¿cuáles serían las etapas de que constaría el proceso para su aislamiento como grupo?
18. Completar y ajustar las ecuaciones siguientes:

$$Mo + F_2 \longrightarrow$$

$$W + F_2 \longrightarrow$$

$$Mo + Cl_2 \xrightarrow{\text{calor}}$$

$$W + Cl_2 \xrightarrow{\text{calor}}$$

B

1. ¿En qué consiste la contracción lantánida y cuál es el efecto que ejerce sobre la química de los elementos de transición más pesados?
2. ¿Cuáles serían los procedimientos más fáciles para *a*) disolver tántalo metálico; *b*) la precipitación de zirconio a partir de sus soluciones acuosas en presencia de aluminio; *c*) la precipitación de 50 g de cloruro de molibdeno (V) a partir de MoO_3; *d*) preparar cloruro de renio(III); *e*) disolver WO_3; *f*) la preparación de $Rh(CO)H(Ph_3)_3$; *g*) obtener $K_2[MoOCl_5]$ a partir de MoO_3.
3. ¿Por qué los compuestos K_3ZrF_7, $K_4Zr_2F_{12}$ y K_4ZrF_8 pueden cristalizarse a partir de soluciones que contienen al zirconio como ZrF_6^{2-}? ¿Cuál es la estructura del $Zr_2F_{12}^{4-}$?
4. Establecer las diferencias más importantes entre cada uno de los elementos siguientes y su correspondiente en grupo de la primera serie: Ta, Re y Rh.
5. ¿Cómo se disolvería una aleación de Au-Ag y se obtendrían separadamente los dos metales?
6. ¿Qué se entiende por el término "reacción de ruptura de puentes"? Dar dos ejemplos utilizando complejos de Rh o Pt. ¿Cuál es el mecanismo probable de esas reacciones?
7. ¿Cómo se obtiene "$RuCl_3 \cdot 3H_2O$" (producto comercial) y qué contiene realmente? Sugerir los productos que se forman cuando *a*) se disuelve en

HCl concentrado y se evapora cuidadosamente a sequedad; *b*) se calienta en solución acuosa de hidrazina; *c*) se hierve en una solución acuosa de NH_4Cl + NH_4OH con polvo de zinc y *d*) se calienta con trifenilfosfina en etanol.

8. ¿Qué es lo que ocurre cuando el producto comercial "$RhCl_3 \cdot 3H_2O$" se somete a los tratamientos siguientes: *a*) se hierve con HCl en solución acuosa; *b*) se calienta con gran cantidad de PPh_3 en etanol; *c*) se calienta con amoniaco en etanol y *d*) se hierve con acetato sólido en metanol.
9. ¿Cómo se separaría el isótopo de vida larga del Tc desde los productos de fisión (isótopos de los elementos Se a Pm)?
10. Sugerir explicaciones de los siguientes hechos: *a*) el aquaión NI(II) es paramagnético mientras que el aquaión de Pd(II) es diamagnético, a pesar de que los dos compuestos NiF_2 y PdF_2, que son isoestructurales, contienen iones metálicos paramagnéticos; *b*) el ion $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ no contiene electrones desapareados; *c*) existe un enlace importante metal-metal en las especies cluster $M_6Cl_{12}{}^{n+}$ cuando M = Nb o Ta, pero no cuando M = Pd o Pt.

Capítulo 25
Guía de estudio

Lecturas complementarias

Canteford, J. H. y Colton, R., *Halides of the Second and Third Row Transition Series,* Interscience-Wiley, 1968.

Colton, R., *The Chemistry of Rhenium and Technetium,* Wiley, 1965.

Colton, F. A., "Compounds with Multiple Metal to Metal Bonds," Chem. Soc. Rev., 4, 27 (1975).

Fairbrother, F., *The Chemistry of Niobium and Tantalum,* Elsevier, 1967.

Griffith, W. P., *The Chemistry of the Platinum Metals,* Interscience-Wiley, 1967.

Hartley, F. R., *The Chemistry of Palladium and Platinum,* Applied Science Publishers, 1973.

Kepert, D. L., *The Early Transition Elements,* Academic Press, 1972.

Larsen, E. M., "The Chemistry of Zirconium and Hafnium," *Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 13,* 1 (1970).

Mitchel, P. C. H., ed., *Chemistry and Uses of Molybdenum,* J. Less-Common Metals, Vol. 36, 1974.

Rouschias, G., "Recent Advances in the Chemistry of Rhenium," Chem. Rev., 73, 531 (1973).

26

escandio, itrio, lantano y lantánidos

26-1
Características generales

En la página 51 se estudió la posición de estos elementos en la tabla periódica. Obsérvese que aunque el actinio es el primer miembro de los elementos actínidos (capítulo 27), es un componente verdadero de la serie que constituye el grupo IIIA, Sc, Y, La y Ac. Aparte de algunas analogías entre las químicas del Sc y del Al, existe poco parecido entre estos elementos y los del grupo IIIB, Al-Tl.

En la tabla 26-1 se presentan los elementos y algunas de sus propiedades. En rigor, los lantánidos son los catorce elementos que siguen al La y en los que los electrones 4*f* se añaden sucesivamente a la configuración La. No obstante, el término lantánido incluye al propio lantano ya que, de hecho, este elemento es el prototipo de los catorce siguientes. En la página 232 se estudió la disminución progresiva de los radios atómicos iónicos de estos elementos que cuando se considera en total, se denomina *contracción lantánida.*

Estos elementos son muy electropositivos y el potencial M^{3+}/M varía entre −2,25 V(Lu) y −2,52 V(La). La química es fundamentalmente iónica y de iones M^{3+}.

El itrio, que está situado sobre el La en el grupo IIIA, posee un ion similar +3, con una configuración externa de tipo gas noble; el efecto producido por la contracción lantánida hace que el radio del Y^{3+} tenga un valor muy próximo a los correspondientes del Tb^{3+} y Dy^{3+}. En consecuencia, el Y se presenta en los minerales de los lantánidos. Asimismo, se considera aquí el *escandio,* primer elemento del grupo IIIA, a pesar de que su radio iónico es más pequeño y sus propiedades químicas son un intermedio entre el del Al y los del Y y lantánidos.

Valencia variable. Ciertos lantánidos forman iones +2 y +4 (tabla 26-1). Los primeros se oxidan fácilmente al estado +3 mientras que los iones +4 se reducen con la misma facilidad a iones +3. Una explicación simplificada de la existencia de estas valencias es la estabilidad especial de los niveles *f* vacíos, semillenos o llenos. En relación con las entalpías de

Tabla 26-1 *Algunas propiedades del escandio, itrio y los lantánidos.*

Z	*Nombre*	*Símbolo*	*Configuración electrónica*	*Valencias*	*Radio M^{3+} (A)*	*Color M^{3+}*
21	Escandio	Sc	[Ar] $3d^1 4s^2$	3	0.68	Incoloro
39	Itrio	Y	[Kr] $4d^1 5s^2$	3	0.88	Incoloro
57	Lantano	La	[Xe] $5d^1 6s^2$	3	1.06	Incoloro
58	Cerio	Ce	[Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$	3, 4	1.03	Incoloro
59	Praseodimio	Pr	[Xe] $4f^3 6s^2$	3, 4	1.01	Verde
60	Neodimio	Nd	[Xe] $4f^4 6s^2$	3	0.99	Lila
61	Promecio	Pm	[Xe] $4f^5 6s^2$	3	0.98	Rosa
62	Samario	Sm	[Xe] $4f^6 6s^2$	2, 3	0.96	Amarillo
63	Europio	Eu	[Xe] $4f^7 6s^2$	2, 3	0.95	Rosa pálido
64	Gadolinio	Gd	[Xe] $4f^7 5d\, 6s^2$	3	0.94	Incoloro
65	Terbio	Tb	[Xe] $4f^9 6s^2$	3, 4	0.92	Rosa pálido
66	Disprosio	Dy	[Xe] $4f^{10} 6s^2$	3	0.91	Amarillo
67	Holmio	Ho	[Xe] $4f^{11} 6s^2$	3	0.89	Amarillo
68	Erbio	Er	[Xe] $4f^{12} 6s^2$	3	0.88	Lila
69	Tulio	Tm	[Xe] $4f^{13} 6s^2$	3	0.87	Verde
70	Iterbio	Yb	[Xe] $4f^{14} 6s^2$	2, 3	0.86	Incoloro
71	Lutecio	Lu	[Xe] $4f^{14} 5d\, 6s^2$	3	0.85	Incoloro

ionización de los elementos de la primera serie de transición, se observó un fenómeno similar (página 54) y el semillenado del nivel $3d$ explica la estabilidad del manganeso(II). En el caso de los lantánidos, el estado de oxidación IV del Ce (Ce^{4+}), corresponde a la configuración de nivel f vacío del La^{3+}. De la misma manera, la formación de YB^{2+} da a este ion una configuración f^{14}. La configuración semicompleta f^7 del Gd^{3+} se forma por reducción hasta el Eu^{2+} o mediante oxidación a Tb^{4+}. La existencia de otros factores implicados en este hecho, se demuestra, sin embargo, por la de muchos iones +2 estabilizados en estructuras tipo CaF_2 y de complejos fluorados de Pr^{4+} y Nd^{4+}.

Propiedades magnéticas y espectrales. Los iones lantánidos que poseen electrones desapareados son coloreados y paramagnéticos. La diferencia fundamental con los elementos del bloque d radica en que los electrones $4f$ son internos y se encuentran muy bien apantallados de la influencia de fuerzas externas por las capas exteriores $5s^2$ y $5p^6$. De aquí que sólo, existen efectos muy débiles del campo de ligandos. Como consecuencia, las transiciones electrónicas entre orbitales f dan lugar a bandas de absorción muy estrechas, bastante diferentes de las bandas anchas resultantes de transiciones *d-d;* y las propiedades magnéticas de los iones resultan poco afectadas por sus entornos químicos.

Números de coordinación y estereoquímica. Resulta característico de los iones M^{3+} el hecho de que *los números de coordinación mayores de seis son los comunes.* Se conocen muy pocas especies 6-coordinadas pero los números de coordinación 7, 8 y 9 son importantes. En el ion $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$, el Ce está rodeado por 12 átomos de oxígeno de grupos quelato NO_3.

La disminución de los radios desde el La al Lu, también es la causa de que puedan presentarse estructuras cristalinas y números de coordinación diferentes en distintas partes del grupo de los lantánidos. Por ejemplo, los átomos metálicos de los tricloruros de La-Gd están 9-coordinados, mientras que los cloruros de Tb-Lu poseen una estructura tipo $AlCl_3$ con el metal coordinado octaédricamente. En el caso de iones en solución se presentan diferencias similares en los números de coordinación.

26-2
Estado natural y aislamiento

El *escandio* es un elemento bastante común, tan abundante como el As y dos veces más que el B. Sin embargo, no puede obtener fácilmente, debido en parte a la carencia de minerales ricos en este elemento, así como a la dificultad de su separación. Puede separarse del Y y de los lantánidos, que pueden estar asociados con los minerales del Sc, mediante procedimientos de cambio catiónico en que se utiliza ácido oxálico como eluyente.

Los elementos lantánidos, incluyendo al La e Y, se conocieron originalmente como tierras raras – debido a que se encontraban en mezclas de

oxidos (en el uso antiguo, tierra). Sin embargo, *no* son elementos escasos y abundan mucho en la naturaleza. Así, incluso el más escaso, Tm, es tan común como el Bi y más que el As, Cd, Hg o Se. La fuente principal es la *monocita,* una arena oscura y pesada de composición variable. Este mineral es fundamentalmente un ortofosfato de lantánidos, pero puede contener cantidades superiores al 30% de torio. El La, Ce, Pr, y Nd suman normalmente el 90% del contenido en lantánidos de los minerales, mientras que el Y y los elementos más pesados constituyen el resto. Los minerales que contienen lantánidos en estado de oxidación +3 por lo general son pobres en Eu que, por su tendencia a presentarse en el estado +2, con frecuencia se concentra en los minerales del grupo del Ca.

El *promecio* se presenta sólo como trazas en los minerales de U, como fragmento de fisión espontánea del ^{238}U. Pueden obtenerse cantidades del orden del miligramo de sales de color rosado de $^{147}Pm^{+3}$ por métodos de cambio iónico a partir de los productos de fisión del combustible empleado en los reactores nucleares, donde se forma ^{147}Pm (β^-, 2.64 años).

Los lantánidos se separan de la mayoría de los elementos restantes por precipitación de sus oxalatos o fluoruros a partir de soluciones en HNO_3, mientras que su separación mutua se realiza por cambio iónico sobre resinas. El cerio y el europio normalmente se separan primero. El cerio se oxida a Ce^{IV} y luego se precipita desde HNO_3 6*M* como iodato

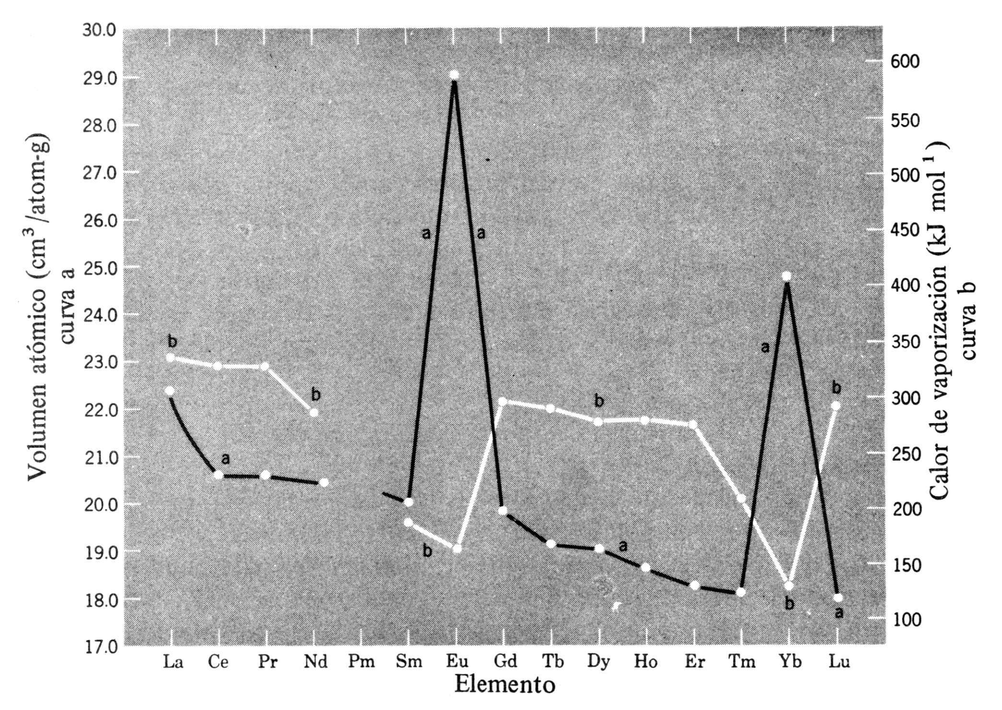


Figura 26-1 *Volúmenes atómicos (curva a) y calores de evaporación (curva b) de los metales lantánidos.*

cérido o se separa por extracción con disolventes. El europio se reduce a Eu^{2+} y luego se separa por precipitación como $EuSO_4$.

Sus características en el proceso de cambio iónico dependen principalmente del radio iónico hidratado. Como ocurría en los elementos alcalinos (página 259), el ion cristalográficamente más pequeño (Lu) posee el mayor radio hidratado, mientras que el La tiene el radio hidratado más pequeño. Por lo tanto, el La es el más fuertemente retenido y el Lu es el menos: el orden de elución es pues Lu → La. (*figura 27-3,* página 535). Esta tendencia se acentúa con el uso de agentes complejantes a valores apropiados de pH; el ion de radio más pequeño también forma los complejos más estables, por lo que se intensifica la preferencia por la fase acuosa. Ligandos complejantes típicos son el ácido α-hidroxoisobutírico, $(CH_3)_2CH(OH)COOH$, AEDT-H_4, y otros ácidos hidroxo o aminocarboxílicos. Los iones M^{3+} se recuperan desde los eluatos por acidificación con HNO_3 diluido y adición del ion oxalato, precipitando así los oxalatos de manera prácticamente cuantitativa. Por último se realiza la combustión de estos compuestos hasta óxidos.

El *cerio(IV)* se extrae fácilmente (ocurre lo mismo con el Zr^{IV}, Th^{IV} y Pu^{IV}) desde las soluciones en HNO_3 con tributilfosfato disuelto en keroseno u otro disolvente inerte, separandose así de los iones lantánidos +3. Los nitratos de lántanidos +3 también pueden extraerse bajo condiciones apropiadas con diversos ésteres fosfato o ácidos. En determinadas condiciones, se extraen mejor a medida que aumenta el número atómico, es mayor la fuerza del ácido o que las concentraciones de NO_3^- son más grandes.

Los metales. Los metales más ligeros (La-Gd) se obtienen por reducción de los tricloruros con Ca a temperatura igual o superior a 1000° C. En los casos del Tb, Dy, Ho, Er, Tm y también del Y, se emplean los trifluoruros, puesto que los cloruros son demasiado volátiles. El Pm se obtiene por reducción del PmF_3 con Li. Los tricloruros de Eu, Sm e Yb se reducen por el Ca solamente hasta dihaluros. Por reducción de los óxidos +3 con La a altas temperaturas se obtienen los metales respectivos.

Los metales son de color blanco plateado y muy electropositivos. Reaccionan lentamente con el agua en frío y con rapidez en caliente, liberándose hidrógeno. Se empañan en el aire y arden fácilmente formando los óxidos M_2O_3; el cerio constituye la excepción, formando CeO_2. Los "pedernales" ligeros son mezclas de metales en las que predomina el cerio. El itrio resiste al aire incluso a temperaturas superiores a 1000° C debido a la formación de una capa protectora de óxido. Los metales reaccionan con H_2, C, N_2, Si, P, S, halógenos y con otros no metales a altas temperaturas.

Muchas propiedades físicas de los metales cambian gradualmente a lo largo de la serie, excepto en los casos del Eu e Yb y, ocasionalmente, Sm y Tm (ver la *figura 26-1*). Las desviaciones se presentan en aquellos lantánidos que poseen la mayor tendencia a existir en el estado +2; probablemente estos elementos tienden a donar sólo dos electrones a las

bandas de conducción del metal, dejando así restos centrales mayores y dando lugar a fuerzas de unión más pequeñas. Obsérvese además, que el Eu e Yb se disuelven en amoniaco (página 250).

COMPUESTOS DE LOS LANTANIDOS

26-3
Estado trivalente

Oxidos e hidróxidos. El óxido Sc_2O_3 es menos básico que los restantes y se parecen bastante al Al_2O_3; como este último, es anfotérico y se disuelve en NaOH formando un ion "escandato", $[ScIOH)_6]^{3-}$.

Los óxidos de los elementos restantes se parecen al CaO y absorben CO_2 y H_2O del aire formando carbonatos e hidróxidos, respectivamente. Los *hidróxidos* $M(OH)_3$ son compuestos verdaderos y sus basicidades disminuyen con el incremento de Z, tal y como cabría esperar de la disminución del radio iónico. Se precipitan a partir de sus soluciones acuosas mediante bases en forma de masas gelatinosas. No son anfotéricos.

Haluros. El *escandio* es nuevamente una excepción. Su fluoruro se parece al AlF_3, solubilizándose en exceso de HF para formar el ion $ScF_6{}^{3-}$; el compuesto Na_3ScF_6 es tipo criolita (página 289). No obstante, el $ScCl_3$ no es un catalizador Friedel-Crafts como el $AlCl_3$ y no se comporta como ácido Lewis; su estructura es similar a la del $FeCl_3$, página 459.

Los *fluoruros de lantánidos* son importantes por su insolubilidad. Por adición de HF o F^- precipitan los compuestos MF_3 a partir de soluciones de HNO_3 incluso $3M$, lo que constituye una prueba característica para los iones lantánidos. Los fluoruros de los lantánidos más pesados son un poco solubles en grandes cantidades de HF debido a la formación de complejos. Los fluoruros pueden volver a disolverse en HNO_3 $3M$ saturado con H_3BO_3, que separa el F^- como $BF_4{}^-$.

Los *cloruros* son solubles en agua, desde la que cristalizan como hidratos. Los cloruros anhidros se obtienen mejor por la reacción

$$M_2O_3 + 6NH_4Cl \xrightarrow{\sim 300^\circ} 2MCl_3 + 3H_2O + 6NH_3$$

Aquaiones, oxosales y complejos. El escandio forma un hexaaquaión, $[Sc(H_2O)_6]^{3+}$, que se hidroliza fácilmente. Los β-dicetonatos de este elemento también son octaédricos como los de Al y a diferencia de los de lantánidos.

Los aquaiones $[M(H_2O)_n]^{3+}$ de los lantánidos y del itrio poseen números de coordinación superiores a 6, como en el $[Nd(H_2O)_9]^{3+}$. Estos compuestos se hidrolizan en agua:

$$[M(H_2O)_n]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [M(OH)(H_2O)_{n-1}]^{2+} + H_3O^+$$

La tendencia a la hidrólisis aumenta desde el La hasta el Lu, lo que concuerda con la disminución de los radios iónicos. El itrio también forma principalmente $Y(OH)^{2+}$. Sin embargo, en el caso del Ce^{3+} sólo se hidroliza un 1% del ion metálico sin que se forme precipitado; el equilibrio principal parece ser

$$3Ce^{3+} + 5H_2O \rightleftharpoons [Ce_3(OH)_5]^{4+} + 5H^+$$

En solución acuosa se forman *fluoruro* complejos bastante débiles, $MF_{aq}{}^{2+}$. *No* se forman complejos aniónicos, lo que distingue a los lantánidos +3 como grupo de los elementos actínidos +3, que *sí* forman esos complejos en soluciones concentradas de HCl.

Los complejos más comunes y estables son los que se forman con *ligandos quelatantes oxigenados.* La formación de complejos solubles en agua por el ácido cítrico y otros hidroxoácidos se utiliza en las separaciones por cambio iónico, como ya se indicó anteriormente. En general los complejos poseen números de coordinación mayores de 6.

Los ligandos de tipo β-dicetona como la acetilacetona son especialmente importantes, puesto que algunas de las β-diacetonas fluoradas forman complejos volátiles que son adecuados para separaciones por cromatografía gaseosa. La preparación de β-dicetonatos por métodos convencionales, conduce invariablemente a especies hidratadas o solvatadas, como el compuesto $M(acac)_3 \cdot C_2H_5OH \cdot 3H_2O$, que poseen números de coordinación > 6. Mediante un prolongado secado sobre $MgClO_4$ se forma la especie $M(\beta\text{-dicet})_3$ muy higroscópica.

Un uso importante de los complejos β-dicetónicos de Eu y Pr solubles en disolventes orgánicos tales como los derivados de 1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-heptafluoro-7, 7-dimetil-4, 6-octanodiona, consiste en usarlos como reactivos de desplazamiento en espectrometría de rmn. Los complejos paramagnéticos no apantallan los protones de moléculas complicadas, con lo que mejora mucho la separación que puede obtenerse de las líneas de resonancia.

Otras aplicaciones de los compuestos lantánidos dependen de sus propiedades espectroscópicas. El Y y el Eu presentes en redes cristalinas de óxido o silicato tienen comportamiento fluorescente o luminiscente por lo que estos "fósforos" se utilizan en los tubos de televisión en color. En redes de tipo CaF_2, los iones lantánidos +2 muestran actividad láser como es el caso de las sales de $Eu(\beta\text{-dicet})_4{}^-$.

26-4
Estado tetravalente

Cerio(IV). Este es el único lantánido que existe en solución acuosa y en los sólidos. El dióxido, CeO_2, se obtiene por calentamiento del $Ce(OH)_3$ o de oxosales al aire. Es un compuesto inerte que sólo se disuelve

en los ácidos en presencia de agentes reductores (H_2O_2, Sn^{II}, etc.) formando soluciones de Ce^{3+}. El óxido cérico hidratado, $CeO_2 \cdot nH_2O$, es un precipitado gelatinoso amarillo que se obtiene por tratamiento de las soluciones de Ce^{IV} con OH^-, y que se redisuelve en los ácidos.

El *ion cérico* en solución se obtiene por oxidación de Ce^{3+} en HNO_3 o H_2SO_4 con $S_2O_8{}^{2-}$ o con bismutato. Sus propiedades químicas son similares a la del Zr^{4+} y a la de los actínidos +4. Así, el $-Ce^{4+}$ forma fosfatos insolubles en HNO_3 4*M* y iodatos insolubles en HNO_3 6*M*, así como un oxalato insoluble. Las precipitaciones del fosfato y del iodato se utilizan para separar el Ce^{4+} de los lantánidos trivalentes.

El ion hidratado de color amarillo anaranjado $[Ce(H_2O)_n]^{4+}$ es un ácido bastante fuerte que se hidroliza con facilidad y que sólo existe probablemente en solución concentrada de $HClO_4$. En otros ácidos, la formación de complejos explica la dependencia del potencial en medio ácido:

$$Ce^{IV} + e = Ce^{III} \qquad E^\circ = +1{,}28\ V(HCl\ 2M),\ +\ 1{,}44\ V(H_2SO_4\ 1M),$$
$$+1{,}61\ V(HNO_3\ 1M),\ +\ 1{,}70\ V(HClO_4\ 1M)$$

La comparación del potencial en H_2SO_4, en el que a grandes concentraciones de $SO_4{}^{2-}$ la especie principal es el $[Ce(SO_4)_3]^{2-}$, con el de oxidación del agua:

$$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O \qquad E^\circ = +\ 1.229\ V$$

muestra que las soluciones ácidas de Ce^{IV} que se emplean usualmente en análisis, son metaestables.

El cerio(IV) se emplea como oxidante en análisis y en química orgánica, donde se usa por lo común el ácido acético. Sus soluciones oxidan a los aldehídos y a las cetonas en el átomo de carbono α. El benzaldehído produce benzoina.

Los *aniones complejos* se forman con bastante facilidad. El "nitrato cérico amónico" que se emplea como reactivo analítico normal y que puede cristalizarse desde NHO_3, contiene el anión hexanitratocerato $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$

Praseodimio(IV) y terbio(IV). Existen sólo en óxidos y fluoruros. Los sistemas óxido son muy complejos y no estequiométricos. El potencial calculado para el sistema Pr^{IV}/Pr^{III} es de +2,9 V, por lo que no es sorprendente que el Pr^{IV} no exista en solución acuosa.

26-5
Estado divalente

El estado de oxidación +2 se conoce en solución acuosa y en los compuestos sólidos de Sm, Eu e Yb (tabla 26-2). Los casos menos comprobados son los de los iones Tm^{+2} y Nd^{+2}, pero todos los iones +2 de los lantánidos pueden prepararse y estabilizarse en las redes cristalinas del CaF_2 o BaF_2 por reducción de, por ejemplo, MF_3 en CaF_2 con Ca.

Tabla 26-2 *Propiedades de los iones lantánidos +2*

Ion	*Color*	$E°$(V)[a]	*Radio iónico "cristalino" (Å)*[b]
Sm^{2+}	Rojo sangre	−1.55	1.11
Eu^{2+}	Incoloro	−0.43	1.10
Yb^{2+}	Amarillo	−1.15	0.93

[a] Para $M^{3+} + e = M^{2+}$.
[b] Radios de Pauling, Ca^{2+}, 0,99; Sr^{2+}, 1,13; Ba^{2+}, 1,35.

El ion *europioso* puede obtenerse por reducción de soluciones acuosas de Eu^{3+} con Zn o Mg. Para los iones restantes se requiere el empleo de amalgama de Na. Los tres iones pueden prepararse por reducción electrolítica en solución acuosa o en haluros fundidos.

Los iones Sm^{2+} e Yb^{2+} se oxidan con bastante facilidad por el agua. El Eu^{2+} se oxida al aire.

El ion Eu^{2+} se parece al Ba^{2+}. Así, el sulfato y el carbonato son insolubles, mientras que el hidróxido se solubiliza. La estabilidad del complejo de Eu^{2+} con $AEDT^{4-}$ es intermedia entre las de los complejos de los iones Ca^{2+} y Sr^{2+}.

Los compuestos cristalinos de Sm, Eu e Yb generalmente son isoestructurales con los análogos de Sr^{2+} o Ba^{2+}.

Cuestionario

A

1. Nombrar los elementos lantánidos y escribir sus configuraciones electrónicas.
2. Explicar la posición de los lantánidos en la tabla periódica y su relación con el grupo Al, Ga, In y Tl.
3. ¿Qué es la "contracción lantánida"? ¿Qué efecto ejerce sobre la química de los últimos elementos?
4. Comparar las características principales de la química de los iones de elementos muy electropositivos con cargas +1, +2 y +3.
5. ¿Por qué se estudian normalmente el escandio e itrio con los elementos lantánidos?
6. ¿Qué elementos lantánidos muestran desviación del estado usual de oxidación +3? Escribir las configuraciones electrónicas de estos iones.
7. ¿Cuál es la característica de los números de coordinación de los iones lantánidos? Dar ejemplos.
8. ¿Cómo se separan entre sí los iones lantánidos?
9. ¿Cuáles son las reacciones de precipitación características de los iones lantánidos +2, +3 y +4?
10. ¿Cómo se obtienen los cloruros anhidros de los lantánidos?
11. ¿Cuáles son las características más interesantes de los β-dicetonatos de lantánidos?

B

1. Deducir el número de electrones desapareados de los iones Pr^{3+}, Pm^{3+}, Sm^{2+}, Gd^{3+}, Tb^{4+}, Tm^{3+}, y Lu^{2+}.
2. ¿Por qué los espectros de absorción electrónica de los iones lantánidos presentan bandas agudas a diferencia de las bandas anchas de los espectros de los elementos *3d*?
3. Describir y explicar las diferencias entre las propiedades de los metales Eu e Yb y las de los restantes lantánidos.
4. Estudiar la dependencia del potencial Ce^{III}-Ce^{IV} con el pH y la naturaleza del anión.
5. Explicar la causa por la que los sulfuros M_2S_3, presentan tres tipos estructurales: La-Dy; Ho-Tm e Yb-Lu.

Capítulo 26
Guía de estudio

Lecturas complementarias

Bagnall, K. W., ed., *Lanthanides and Actinides,* Butterworth, 1972.
Topp, N. E., *The Chemistry of the Rare Earth Elements,* Elsevier, Elsevier, 1965.

27

elementos actínidos

27-1
Características generales

En la tabla 27-1 se relacionan los elementos actínidos y las estructuras electrónicas de los átomos. En el capítulo 8 se estudió su posición en la tabla periódica y su relación con los lantánidos. En las páginas siguientes se comprobará que el término *actínidos* no resulta tan apto aplicado a estos elementos, como el de lantánidos para los correspondientes de número atómico 59 a 72. Los elementos que siguen inmediatamente al Ac, que es similar al La y sólo posee el estado de oxidación +3, no se asemejan, de modo alguno, al primero. El torio, el protactinio y, en menor grado el uranio, son homólogos con sus grupos verticales en la tabla periódica, es decir, Hf, Ta y W. No obstante y comenzando con el

Tabla 27-1 *Los elementos actínidos y algunas de sus propiedades*

Z	*Nombre*	*Símbolo*	*Estructura electrónica*[a] *del átomo*	*Radio* Å M^{3+}	M^{4+}
89	Actinio	Ac	$6d\,7s^2$	1.11	—
90	Torio	Th	$6d^27s^2$	—	0.90
91	Protactinio	Pa	$5f^26d7s^2$ o $5f^16d^27s^2$	—	0.96
92	Uranio	U	$5f^36d7s^2$	1.03	0.93
93	Neptunio	Np	$5f^57s^2$	1.01	0.92
94	Plutonio	Pu	$5f^67s^2$	1.00	0.90
95	Americio	Am	$5f^77s^2$	0.99	0.89
96	Curio	Cm	$5f^76d7s^2$	0.985	0.88
97	Berkelio	Bk	$5f^86d7s^2$ o $5f^97s^2$	0.98	
98	Californio	Cf	$5f^{10}7s^2$	0.977	
99	Einstenio	Es	$5f^{11}7s^2$		
100	Fermio	Fm	$5f^{12}7s^2$		
101	Mendelevio	Md	$5f^{13}7s^2$		
102	Nobelio	No	$5f^{14}7s^2$		
103	Laurencio	Lr	$5f^{14}6d7s^2$		
104	Rutefordio	Rf			

[a] Estructura externa Rn

americio, tiene propiedades muy parecidas a las del lantánido. Este hecho, sumado al de la existencia del estado +3 para todos los elementos, justifica el empleo del término actínidos.

Los espectros atómicos de estos elementos pesados son muy complicados y resulta difícil identificar los niveles en términos de números cuánticos y configuraciones. Las energías de los niveles *5f*, *6d*, *7s* y *7p* son comparables y las implicadas en el tránsito de electrones desde un nivel a otro pueden situarse en el margen de energías de los enlaces químicos. Por lo tanto, la estructura electrónica de un ion en un determinado estado de oxidación puede diferir en compuestos distintos, al tiempo que en solución puede depender de la naturaleza de los ligandos. En consecuencia, con frecuencia resulta imposible establecer los orbitales que se utilizan en el enlace o decidir si éste es covalente o iónico.

Los orbitales *5f* se diferencian de los *4f* en que se extienden más en el espacio respecto a los *6s* y *6p* que lo que lo hacen los orbitales *4f* respecto a los *5s* y *5p*. Por tanto, los orbitales *5f* pueden, y de hecho así ocurre, participar en el enlace en mayor grado que los *4f*. Un reflejo de esta potencialidad de formación de enlace covalente se muestra en que la formación de compuestos organometálicos es similar a la que presentan los elementos del bloque *d*. Ejemplos son el di-η^8-ciclooctatetraeniluranio, $(\eta^8\text{-}C_8H_5)_2U$ y tri-η^5-ciclopentadieniluranio bencilo, $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_3UCH_2C_6H_5$.

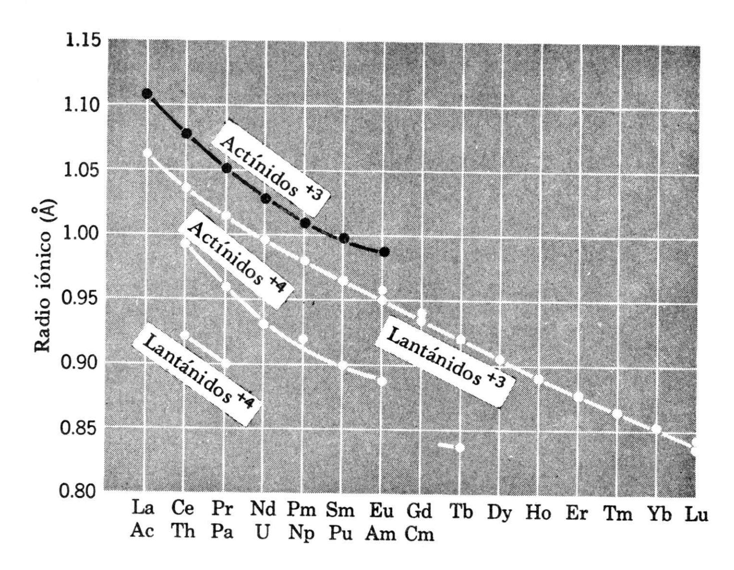


Figura 27-1 *Radios de los iones lantánidos y actínidos. (Reproducida con permiso de* Halides of Lanthanides and Actinides, *D. Frown, Interscience-Wiley, 1968.)*

Radios iónicos. En la *figura 27-1* se comparan los radios iónicos de los iones lantánidos y actínidos. Obsérvese que existe una "contracción actínida" similar a la de los lantánidos

Propiedades magnéticas y espectroscópicas. Las propiedades magnéti-

cas de los iones actínidos son complicadas y difíciles de interpretar. Los espectros de absorción electrónica que resultan de las transiciones *f-f* están formados, como los de lantánidos, por bandas bastante estrechas.

Estados de oxidación. El intervalo de estados de oxidación es bastante mayor que el correspondiente a los lantánidos, lo que puede atribuirse en parte al hecho de que los niveles 5*f*, 6*d* y 7*s* son de energía comparable. En la tabla 27-2 se relacionan los estados conocidos.

Tabla 27-2 *Estados de oxidación de los actínidos y miembros correspondientes de los lantánidos*

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
						2			2	2	2	2	**2**	
3	3	3	3	3	3	**3**	**3**	**3**	**3**	**3**	**3**	**3**	3	3
	4	4	4	4	**4**	4	4	4						
		5	5	**5**	5	5			5?					
			6	6	6	6								
				7	7									
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
f^0							f^7							f^{14}

27-2
Estado natural y propiedades de los elementos

Todos los elementos actínidos son radiactivos. La existencia en la Tierra de uranio y torio se debe a que las vidas medias de los isótopos ^{235}U, ^{238}U y ^{232}Th son lo bastante grandes como para hacerlos persistir desde su génesis. Estos isótopos son los únicos que se forman en las series radiactivas y se encuentran en los minerales de uranio y torio. Incluso las vidas medias de los elementos transuránicos más estables son tan cortas, que cualquier cantidad formada durante el génesis desaparecerá con bastante rapidez.

Los primeros nuevos elementos, neptunio y plutonio, que se denominaron como el uranio, por los planetas correspondientes, se obtuvieron en 1940 por McMillan y Abelson y por Seaborg, McMillan, Kennedy y Wahl, respectivamente, por bombardeo del uranio con partículas en el ciclotrón de Berkeley. Los dos se obtienen ahora a partir de los elementos de uranio empleados como combustible en los reactores nucleares, en los que se forman por captura de neutrones producidos en la fisión del combustible ^{235}U.

$$^{238}U \xrightarrow{n\gamma} {}^{239}U \xrightarrow[23.5m]{\beta^-} {}^{239}Np \xrightarrow[2.35d]{\beta^-} {}^{239}Pu(24{,}360 \text{ años})$$

$$\left.\begin{array}{l} ^{235}U \xrightarrow{2n\gamma} \\ ^{238}U \xrightarrow{n,\,2n} \end{array}\right\} {}^{237}U \xrightarrow[6.75d]{\beta^-} {}^{237}Np(2.2 \times 10^6 \text{ años})$$

Normalmente sólo se recupera el plutonio, puesto que el ^{239}Pu posee propiedades respecto a la fisión, similares a las del ^{235}U y se puede usar como combustible o en armas nucleares. Parte del ^{237}Np se emplea en la preparación de ^{238}Pu (86.4 años) que se utiliza como fuente de energía para satélites.

Los isótopos de los elementos siguientes al Pu se obtienen por captura sucesiva de neutrones por el ^{239}Pu en reactores nucleares. Algunos ejemplos son

$$^{239}Pu \xrightarrow{n\gamma} {}^{240}Pu \xrightarrow{n\gamma} {}^{241}Pu \xrightarrow[13.2\ yr]{\beta^-} {}^{241}Am(433\ \text{años})$$

$$^{239}Pu \xrightarrow{4n\gamma} {}^{243}Pu \xrightarrow[5\ hr]{\beta^-} {}^{243}Am \xrightarrow{n\gamma} {}^{244}Am \xrightarrow[26\ min]{\beta^-} {}^{244}Cm(7.6\ \text{años})$$

Los elementos 100-104 se obtienen por bombardeo de Pu, Am o Cm con iones acelerados de B, C o N.

Los isótopos ^{237}Np y ^{239}Pu pueden obtenerse en cantidades del orden de muchos kilogramos; el Am y el Cm en cantidades $>$ 100 g; el Bk, Cf y Es, en miligramos y el Fm en cantidades del orden de 10^{-6} g. Los isótopos de los elementos posteriores al Fm son de vida corta y asequibles únicamente en cantidades traza. Todos los metales son químicamente muy reactivos. La intensa radiación producida por los elementos de vida media corta puede dar lugar a la descomposición rápida de los compuestos. El Ac y el Cm presentan luminosidad en la oscuridad.

27-3
Química general de los actínidos

La química de los actínidos es muy complicada, especialmente en solución, pero se ha estudiado con gran detalle debido a su importancia para la energía nuclear; a este respecto, la química del plutonio se conoce mejor que la de muchos elementos naturales.

Las principales características de los actínidos, todos ellos metales electropositivos, son las siguientes:

1. El *actinio* sólo posee el estado de oxidación +3 y es completamente de tipo lantánido.

2. El *torio* y el *protactinio* muestran polo parecido con los elementos restantes. Tal vez pudieran considerarse mejor como los miembros más pesados de los grupos Ti, Zr, Hf y V, Nb y Ta, respectivamente.

3. *Uranio, Np, Pu y Am* son bastante similares, diferenciándose principalmente en las estabilidades relativas de sus estados de oxidación, que varían desde +3 hasta +6.

4. El *curio* es de tipo lantánido y, como el gadolinio, posee su nivel 5*f* semilleno. Se diferencia del Gd en que forma compuestos +4. Por comparación con los lantánidos, el elemento anterior, *americio*, debería tener un estado de oxidación +2 como el Eu, y el elemento siguiente, berkelio, uno +4 como el Tb. En efecto, así ocurre.

5. Los elementos Cm y Lr son de tipo lantánido. El laurencio, como el Lu, posee un nivel *f* completo, de manera que el elemento 104 debería mostrar, como de hecho ocurre, propiedades parecidas a las del hafnio. Los elementos desde el 104 en adelante deberían ser semejantes al Hf, Ta, W, etc. Por ejemplo, el elemento 112, del que ya se reportó su existencia no comprobada, debería parecerse al Hg. Se desconoce cuántos elementos más podrían sintetizarse. Recientemente se ha reportado la observación del elemento 106.

6. Los mismo que ocurriría en los lantánidos, un hecho característico de los compuestos y complejos de los actínidos consiste en la existencia de *altos números de coordinación*, de hasta 12, como en el $[Th(NO_3)_6]^{2-}$. Las geometrías de coordinación en los sólidos son especialmente complicadas.

7. Los distintos cationes de U, Np, Pu y Am tienen una química muy compleja en solución. Las energías libres de los diversos estados de oxidación se diferencian poco, y en el caso del plutonio pueden coexistir en realidad los estados +3, +4, +5 y +6. La química se complica por las reacciones de hidrólisis, polimerización, complejación y desproporcionación. Además, y para la mayoría de las especies radiactivas, existen reacciones químicas inducidas por la intensa radiación.

Los metales. Se preparan por reducción de los fluoruros, cloruros u óxidos anhidros por el Li, Mg o Ca a temperaturas comprendidas entre 1100° C y 1400° C. Son de color blanco plateado y reactivos, se empañan al aire, y cuando están finamente divididos son pirofóricos. Se disuelven en los ácidos comunes; HNO_3 o HCl son los mejores disolventes.

El *uranio* posee normalmente una película negra de óxido. Cuando está enriquecido en ^{235}U, el metal puede iniciar una explosión nuclear por encima de una cierta masa crítica, lo que también ocurre con el Pu. El U, Np y Pu son similares y son los más densos de los metales.

El *Am* y el *Cm* son metales mucho más ligeros, con puntos de fusión más grandes que el U, Np y Pu y se parecen a los lantánidos. El radio metálico del californio indica que es divalente, como el Eu e Yb.

Estados de oxidación. En la tabla 27-2, página 525, se han relacionado los estados de oxidación.

El estado +3 es el único común a todos los actínidos excepto en los casos del Th y Pa. Es el estado preferido para el Ac, Am y todos los elementos posteriores a éste. El ion +3 que se oxida con más facilidad es el U^{3+}, que se oxida al aire o más lentamente en el agua.

La química es similar a la de los lantánidos. Por ejemplo, los fluoruros se precipitan a partir de las soluciones diluidas en HNO_3. Puesto que los tamaños iónicos de ambas series son comparables, existe un gran parecido en la formación de iones complejos tales como citratos, y en la magnitud de las constantes de formación. La separación de los lantánidos y actínidos +3 en grupos y entre sí requiere usar métodos de cambio iónico (página-518).

El estado +4. Es el principal del Th. En el Pa, U, Np, Pu y Bk, los cationes +4 se conocen en solución, pero en los casos del Am y Cm en estas condiciones existen sólo fluoroaniones complejos. Todos ellos forman compuestos sólidos +4. El elemento 104 sólo se ha encontrado en este estado de oxidación.

Los cationes +4 en solución ácida pueden precipitarse mediante iodato, oxalato, fosfato y fluoruro. Los *dióxidos,* MO_2, de los elementos comprendidos entre el Th y Bk poseen estructura tipo fluorita. Los tetrafluoruros, MF_4, de lantánidos y actínidos son isoestructurales.

El estado +5. Es el preferido en el caso del Pa, como ocurría en el Ta. Sólo se conocen algunos compuestos sólidos de los elementos U-Am y los *dioxoiones* de estos elementos, $MO_2{}^+$(aq) son importantes (véase más adelante).

El estado +6. Los únicos compuestos simples son los hexafluoruros, MF_6, de U, Np y Pu. La química principal es la de los *dioxoiones* $MO_2{}^{2+}$ de U, Np, Pu y Am (véase más adelante).

Los estados +2 y +7. Son bastante raros. El estado +2 se presenta sólo en el Am (el análogo 5*f* del Eu), en el que el ion +2 existe en redes de CaF_2; y en el Cf, Es, Fm, Md y No, que tienen iones +2 en solución. Estos últimos son químicamente parecidos al Ba^{2+}. El ion Md^{2+} se oxida menos fácilmente que el Eu^{2+} ($E°$ = –0,15 V frente a –0,43 V).

El estado +7 se conoce tan sólo en los oxoaniones de Np y Pu, cuando las soluciones alcalinas se oxidan con O_3 o el PuO_2 y Li_2O se calientan en oxígeno. Los oxoaniones representativos son $NpO_4(OH)_2{}^{3-}$ y $PuO_6{}^{5-}$.

Los dioxoiones $MO_2{}^+$, $MO_2{}^{2+}$. Las estabilidades de los iones $MO_2{}^+$ están determinadas por la facilidad de la desproporcionación, por ejemplo,

$$2UO_2{}^+ + 4H^+ = U^{4+} + UO_2{}^{2+} + 2H_2O$$

El orden de estabilidad es Np > Am > Pu > U pero, por supuesto, depende de la concentración de ácido. El ion $UO_2{}^+$ sólo tiene una existencia transitoria en solución pero es más estable en el intervalo de pH 2 a 4.

Los iones $Mo_2{}^{2+}$ son bastante estables; el $AmO_2{}^{2+}$ es el que se reduce más fácilmente, y el orden de estabilidad es de U > Pu > Np > Am.

Los iones $AmO_2{}^+$ y $AmO_2{}^{2+}$ se reducen en un pequeño porcentaje por hora por los productos de su propia radiación α.

Los dioxoiones lineales pueden conservarse a través de bastantes cambios químicos, y aparecen como unidades estructurales en óxidos cristalinos superiores. Los iones se coordinan normalmente por moléculas de disolvente o aniones con 4 o, casi siempre, 5 o 6 átomos de ligando en el plano ecuatorial del grupo lineal O-M-O o cerca de él. Con frecuencia estos ligandos ecuatoriales no son exactamente complanares. La *figura 27-2* muestra como ejemplo el anión del uranilacetato de sodio. Estructuras similares se presentan en los compuestos $UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2$ y $Rb[UO_2(NO_3)_3]$, etc.

• U
○ O
○ C
∘ H

U—O(UO_2) = 1.71 Å
U—O(acetato) = 2.49 Å

Figura 27-2 *Estructura del anión en el compuesto* $Na[UO_2(CO_2ME)_3]$. *Los grupos carboxilato son bidentados y equivalentes. La distancia* U-O *en el* UO_2 *es mucho más corta que la misma distancia en el plano ecuatorial.*

27-4
Actinio

El actinio se presenta como trazo en los minerales de uranio pero en la actualidad se obtiene en cantidades de miligramos por la reacción neutrónica

$$^{226}Ra(n\gamma)^{227}Ra \xrightarrow{\beta^-} {}^{227}Ac(\alpha, 21.7 \text{ años})$$

Su química es de tipo lantánido y resulta difícil de estudiar debido a la intensa radiación de los productos de desintegración.

27-5
Torio

El torio se encuentra ampliamente distribuido, pero el mineral principal es la arena de *monacita*, un fosfato complejo que también contiene lantánidos. La arena se digiere con hidróxido sódico y los hidróxidos insolubles se disuelven en ácido clorhídrico. Cuando el pH de la solución se ajusta a 5.8, precipitan el torio, uranio y un 3% de los lantánidos en forma de

hidróxidos. El torio se recupera por extracción desde una disolución > 6*M* de ácido clorhídrico mediante tributifosfato en keroseno.

El compuesto más común de torio es el *nitrato* $th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ soluble en agua, alcoholes, cetonas y ésteres. En solución acuosa, el ion Th^{4-} se hidroliza a pH superior a ~ 3. Forma sales complejas como $K_4[Th\ ox_4] \cdot 4H_2O$ y $M^{II}[Th(NO_3)_6]$. Por calentamiento, el nitrato forma el dióxido refractario blanco ThO_2. Por acción del CCl_4 sobre éste a 600° C se forma el $ThCl_4$ cristalino blanco que actúa como ácido Lewis.

27-6 Protactinio

El protactinio puede aislarse desde los residuos resultantes de la extracción de uranio de la petchblenda. Es muy difícil de manejar excepto en soluciones de fluoruro, en las que forma complejos (ver Ta). En la mayoría de las soluciones ácidas restantes se hidroliza formando especies poliméricas y coloides que las vasijas y los precipitados absorben. Los pocos compuestos que se conocen en su mayoría son de Pa^V y algunos de Pa^{IV}; en general se parecen a los correspondientes de Ta. Por ejemplo, el cloruro es Pa_2Cl_{10}, el óxido de Pa_2O_5 y pueden formarse los fluoroaniones PaF_6^-, PaF_7^{2-} y PaF_8^{3-}.

27-7 Uranio

Hasta que Hahn y Strassman descubrieron en 1939 la fisión nuclear, el uranio sólo se utilizaba como colorante de vidrios y materiales cerámicos y la razón principal para trabajar sus minerales radicaba en la recuperación del radio para su empleo en la terapia del cáncer. El isótopo ^{235}U (0.72% de abundancia) es el combustible nuclear primario; aunque el uranio natural moderado con D_2O puede emplearse en los reactores nucleares, en la mayoría de éstos y de las armas nucleares se utiliza uranio enriquecido. En la preparación a gran escala de ^{235}U se usa la difusión gaseosa del UF_6, pero en la actualidad parece más económico un método de centrifugación gaseosa.

El uranio está ampliamente distribuido y es más abundante que la Ag, Hg, Cd o Bi. Tiene pocos minerales económicos siendo el principal la *uraninita* (la *petchblenda* es una de sus formas), un óxido de composición aproximada UO_2. El uranio se recupera de las soluciones de ácido nítrico por:

1. Extracción del nitrato de uranilo en dietiléter o isobutilmetilcetona; se añade una sal como el nitrato de NH_4^+, o de Ca^{2+} o de Al^{3+} como agente "salificador" que incrementa la razón de extracción hasta valores aprovechables técnicamente. Si se emplea tributilfosfato en keroseno, no es necesaria la adición del agente mencionado.

2. Separación desde el disolvente orgánico por lavado con HNO_3 diluido.

3. Recuperación como U_3O_8 o UO_3 (véase debajo) por precipitación con amoniaco.

Oxidos. El sistema U-O es muy complejo. Los óxidos principales son el UO_3 amarillo anaranjado, U_3O_8 negro y UO_2 pardo. El UO_3 se obtiene por calentamiento del óxido hidratado, principalmente $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O$, obtenido por adición de NH_4OH a las soluciones de $UO_2{}^{2+}$. Los óxidos restantes se obtienen por las reacciones

$$3UO_3 \xrightarrow{700°C} U_3O_8 + \tfrac{1}{2}O_2$$
$$UO_3 + CO \xrightarrow{350°C} UO_2 + CO_2$$

Todos los óxidos se disuelven en HNO_3 formando nitrato de uranilo, $UO_2(NO_3)_2 \cdot nH_2O$.

Haluros. El *hexafluoruro,* UF_6, se obtiene en forma de cristales volátiles incoloros (pf 64° C) por fluoración a 400° C del UF_3 o UF_4. Es un oxidante y agente de fluoración muy poderoso y se hidroliza fuertemente en el agua.

El *tetracloruro* verde se obtiene tratando a reflujo el UO_3 con hexacloropropeno. Es soluble en disolventes orgánicos polares y en agua. Por acción del Cl_2 sobre UCl_4 se forma U_2Cl_{10} y, en condiciones controladas, el compuesto bastante inestable UCl_6.

Hidruro. El uranio reacciona con el hidrógeno incluso a 25° C formando un polvo negro pirofórico:

$$U + \tfrac{3}{2}H_2 \underset{\text{calor}}{\overset{250°}{\rightleftharpoons}} UH_3$$

Este hidruro a menudo resulta más apropiado para preparar los compuestos de uranio que el propio metal masivo. Algunas reacciones típicas son

$$UH_3 + \begin{Bmatrix} H_2O & 350° \\ Cl_2 & 200° \\ H_2S & 450° \\ HF & 400° \\ HCl & 250° \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} UO_2 \\ UCl_4 \\ US_2 \\ UF_4 \\ UCl_3 \end{Bmatrix}$$

Sales de uranilo. La sal de uranio más común es el nitrato de uranilo amarillo que puede tener 2, 3 o 6 moléculas de agua, dependiendo de que el compuesto se haya cristalizado a partir del ácido nítrico fumante,

concentrado o diluido. Cuando se extrae a partir de una solución acuosa con disolventes orgánicos, el nitrato de uranilo va acompañado por $4H_2O$ y los iones nitrato y el agua se coordinan en el plano ecuatorial (véase *figura 27-2*).

La sal insoluble $Na[UO_2(CO_2Me)_3]$ precipita por adición de un exceso de acetato sódico a las soluciones de $UO_2{}^{2+}$ en ácido acético diluido. El ion uranilo se reduce al U^{3+} pardo rojizo mediante Na/Hg o Zn y este último ion se oxida al aire hasta U^{4+}. Los potenciales (HClO $1M$) son:

$$UO_2{}^{2+} \xrightarrow{0.06\ V} UO_2{}^{+} \xrightarrow{0.58\ V} U^{4+} \xrightarrow{-0.63\ V} U^{3+} \xrightarrow{-1.8\ V} U$$

$$UO_2{}^{2+} \xrightarrow{0.32\ V} U^{4+}$$

27-8
Neptunio, plutonio y americio

La extracción del plutonio a partir de los elementos combustibles del uranio supone: *a*) la separación de los productos de fisión altamente radioactivos que se producen simultáneamente en cantidades comparables; *b*) la recuperación del uranio para un nuevo procesamiento; y *c*) el control a distancia de todas las operaciones químicas, debido al riesgo de radiación. Un peligro adicional radica en la gran toxicidad del Pu, del que 10^{-6} g es una cantidad potencialmente mortal; una partícula de $^{239}PuO_2$ de sólo un micrómetro de diámetro puede producir una dosis de radiación tan grande que resulta bastante para ser fuertemente carcinógena.

Los métodos de separación de Np, Pu y Am del U están basados en los fenómenos químicos siguientes:

1. *Estabilidades de los estados de oxidación.* Las estabilidades de los principales iones implicados son: $UO_2{}^{2+} > NpO_2{}^{2+} > PuO_2{}^{2+} > AmO_2{}^{2+}$ $Am^{3+} > Pu^{3+}. \gg Np^{3+}, U^{4+}$. Por lo tanto, resulta posible escoger agentes oxidantes o reductores apropiados para obtener una solución que contenga los elementos en estados de oxidación diferentes; a continuación, éstos pueden separarse por precipitación o extracción con disolventes. Por ejemplo, el Pu puede oxidarse a $PuO_2{}^{2+}$ mientras que el Am permanece como Am^{3+}. El primero puede separarse entonces por extracción con disolventes o el último por precipitación del AmF_3.

2. *Capacidad de extracción en disolventes orgánicos.* Usando éteres los iones $MO_2{}^{2+}$ se extraen a partir de soluciones de nitrato. Los M^{4+} lo hacen con tributilfosfato en keroseno a partir de soluciones de ácido nítrico $6M$; los iones M^{3+} se extraen análogamente a partir de ácido nítrico 10-16 y los actínidos acompañantes se separan seleccionando las condiciones.

3. *Reacciones de precipitación.* Unicamente los iones M^{3+} y M^{4+} forman fluoruros o fosfatos insolubles a partir de disoluciones ácidas. Los estados de oxidación más elevados pueden no formar precipitados o

formar complejos con iones sulfato u otros, evitándose así igualmente la precipitación.

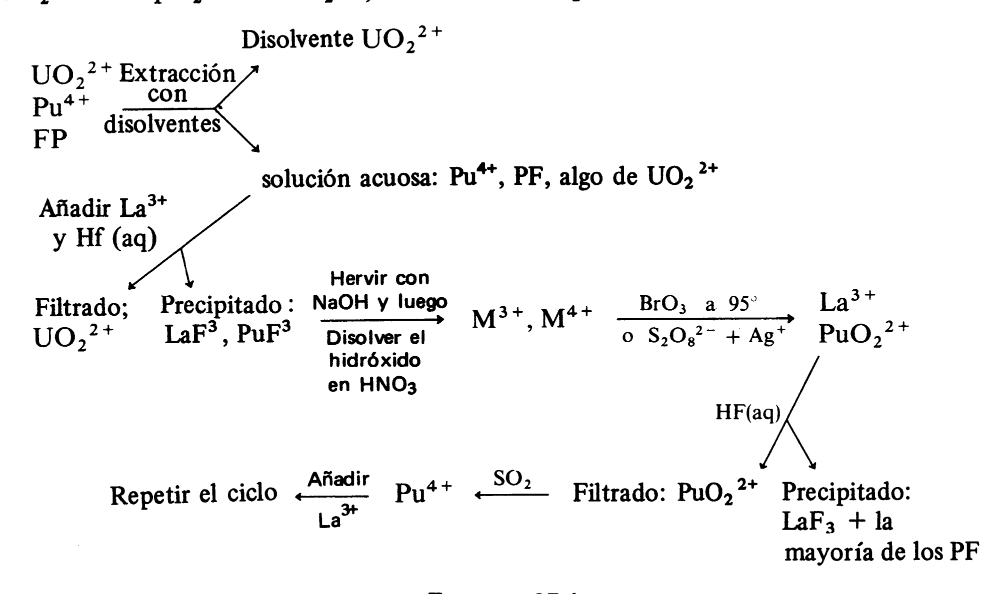
4. *Métodos de cambio iónico.* Se utilizan fundamentalmente para pequeñas cantidades de material, como en la separación del Am y elementos siguientes, como se discute más adelante.

A continuación se dan ejemplos de la separación del Pu desde disoluciones en ácido nítrico del combustible U (también se separa el aluminio u otra cubierta protectora).

La combinación de los ciclos de oxidación-reducción acoplados con la extracción con disolventes y/o métodos de precipitación, consigue la separación del conjunto de los productos de fisión (PP). Ciertos elementos en especial el Ru que forma complejos de nitrosilo de tipo catiónico, neutro o aniónico —pueden requerir etapas especiales para la eliminación. La disolución inicial de nitrato de uranilo contiene Pu^{4+}, ya que el ácido nítrico no lo puede oxidar a Pu^{V} o Pu^{VI}.

Ciclo del fluoruro de lantano. Este procedimiento clínico fue desarrollado por primera vez por McMillan y Abelson para el aislamiento del neptunio, pero es de gran utilidad. Para lograr la separación U-Pu se repite el ciclo del Esquema 27-1 con cantidades progresivamente menores del lantano portador y volúmenes más pequeños de la disolución, hasta que el plutonio es el producto total obtenido.

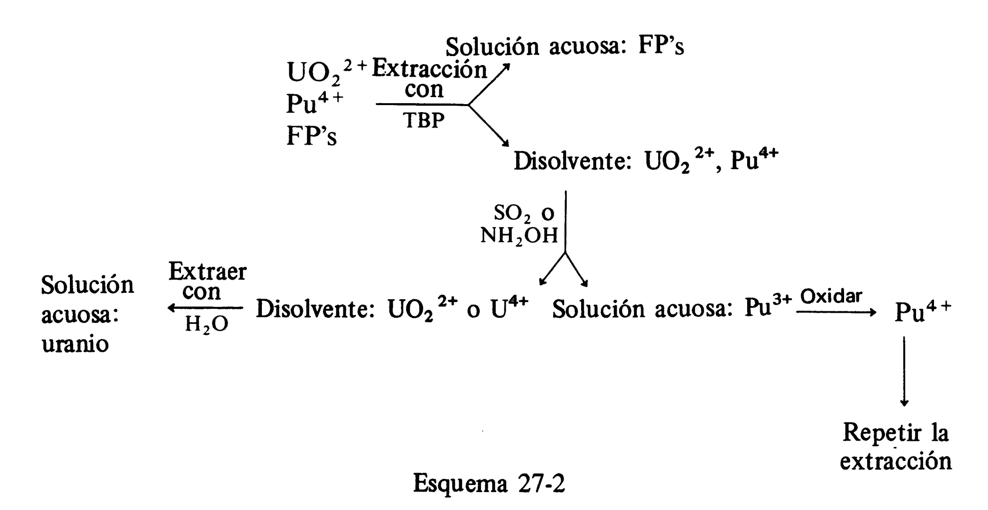
Ciclo de extracción con el disolvente tributilfosfato. Los coeficientes de extracción a partir de soluciones de ácido 6 N empleando tributilfosfato al 30% (TBP) en keroseno son: $Pu^{4+} > PuO_2^{2+}$; $Np^{4+} \sim NpO_2^{+} \gg Pu^{3+}$; $UO_2^{2+} > NpO_2^{+} > PuO_2^{2+}$; los iones M^{3+} poseen coeficientes de extrac-



Esquema 27-1

ción muy bajos en ácido 6*M* pero en medio ácido clorhídrico 12 *M* o nítrico 16 *M* se incrementa la extracción y el orden es Np < Pu < Am < Cm < Bk.

Por tanto, en la separación U–Pu y una vez que se adiciona NO_2^- para ajustar todo el plutonio a Pu^{4+}, se sigue el esquema 27-2.



Esquema 27-2

En la extracción de ^{237}Np se suponen principios similares de ajuste del estado de oxidación y de la extracción con disolventes; el Pu se reduce mediante sulfamato ferroso más hidrazina a ion Pu^{III} que no puede extraerse, mientras que el Np^{IV} permanece en el disolvente del que puede extraerse diferencialmente con agua para separarlo del U.

Las químicas del U, Np, Pu y Am son muy similares y sus compuestos sólidos en general son isomorfos. Las diferencias principales radican en las estabilidades de los estados de oxidación en solución.

En el caso del Np, los estados de oxidación están bien diferenciados pero en contraste con el UO_2^+, el NpO_2^+ es razonablemente estable. La química del plutonio es complicada debido a que los potenciales no están bien separados, por lo que en la práctica los cuatro estados de oxidación pueden coexistir en $HClO_4$ 1 *M*.

En el Am el estado de oxidación normal es el Am^{3+} y se requieren oxidantes muy fuertes para alcanzar estados de oxidación más altos.

Todos los cationes tienden a hidrolizarse en el agua y la facilidad de hidrólisis está en el orden siguiente: Am > Pu > Np > U y $M^{4+} > MO_2^{2+} > M^{3+} > MO_2^+$. La tendencia a la complejación también decrece así: Am > Pu > Np > U.

27-9
Elementos siguientes al americio

El isótopo ^{242}Cm se aisló por primera vez de entre los productos del bombardeo con partículas α del ^{239}Pu, y su descubrimiento precedió

realmente al del americio. Los isótopos de los elementos restantes se identificaron por vez primera en los productos de explosión de la primera bomba de hidrógeno o en los bombardeos en el ciclotrón.

Los métodos de intercambio iónico han sido indispensables en la separación de elementos posteriores al americio (denominados con frecuencia elementos transamericio) y también para cantidades traza de Np, Pu y Am. El orden de elución de los iones se puede predecir con precisión comparándola con la elución de iones lantánidos, en la que el Lu se eluye primero y el La el último (página 516) y por extrapolación de los datos correspondientes al Np^{3+} y Pu^{3+}. Incluso unos cuantos *átomos* de un elemento pueden identificarse por la radiación nuclear característica.

El grupo completo de los actínidos puede separarse de los lantánidos (siempre presentes como productos de fisión procedentes de las irradiaciones que producen los actínidos) utilizando HCl concentrado a LiCl 10 *M*, debido a que los iones actínidos forman más facilmente aniones clorocom-

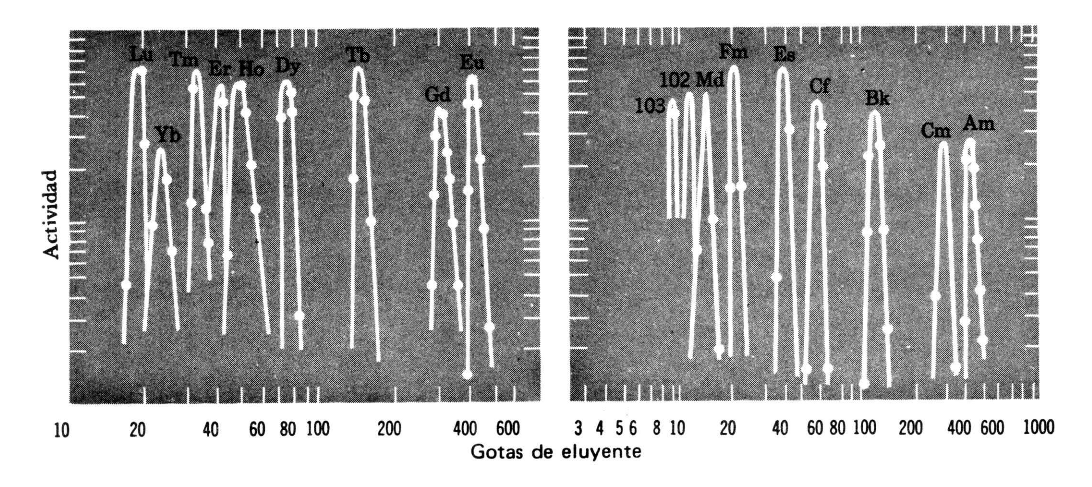


Figura 27-3 Elución de iones lantánidos *+3 (izquierda) e iones actínidos +3 (derecha) a partir de una resina de intercambio catiónico Dowex 50. El eluvente fue 2-hidroxobutirato amónico tamponado. Se muestran también las posiciones predichas de los elementos 102 y 103 (que no se observan aquí). (reproducida con permiso de* The Chemistry of the Actinide Elements. *J. J. Katz y G. T. Seaborg, Methuen, Londres, 1975).*

plejos que los lantánidos. En consecuencia, los actínidos pueden separarse a partir de las resinas de cambio catiónico o, alternativamente, adsorbidos sobre resinas de intercambio aniónico. Además de la separación de grupo, también existe alguna separación de Pu, Am, Cm, Bk y Cf–Es.

Los iones actínidos se separan normalmente entre sí por elución con citrato o un eluyente similar. En la *figura 27-3* se muestran algunas curvas típicas de elución en las que también aparecen las posiciones relativas de los lantánidos correspondientes. Obsérvese la notable analogía en los espaciados de los elementos correspondientes de las dos series. El salto definido que existe entre el Gd y Tb y entre el Cm y Bk puede atribuirse a la pequeña variación en el radio iónico ocasionada por el semillenado de

los niveles 4*f* y 5*f*, respectivamente. El orden de elución no es siempre tar regular como el que aparece en la *figura 27-3*.

Una vez que terminó la separación por intercambio iónico, las macrocantidades de los actínidos pueden precipitarse con F^- u oxalato; las cantidades trazas pueden recogerse empleando La^{3+} como portador.

Los compuestos sólidos de Cm, Bk, Cf y Es, se han caracterizado y principalmente los óxidos y haluros.

Cuestionario

A

1. Nombrar los elementos actínidos y escribir sus configuraciones electrónicas.
2. Relacionar los estados de oxidación de los elementos actínidos.
3. ¿Cuáles son los isótopos actínidos que pueden obtenerse en cantidades macroscópicas?
4. ¿Cuáles son las reacciones características de los iones actínidos +3 y +4?
5. ¿Qué ion +3 posee su nivel 5*f* semilleno?
6. ¿Qué elemento actínido se corresponde con el Lu?
7. ¿Cómo se obtienen los metales actínidos? ¿Cuáles son los hechos principales?
8. ¿Cuál es la estructura de los dioxoiones $MO_2{}^{2+}$ en, por ejemplo, el nitrato de uranilo hidratado?
9. ¿Cómo se obtiene el actinio? ¿A qué elemento se parece más?
10. ¿Cuáles son las fuentes principales *a*) del torio y *b*) del uranio?
11. El uranio se recupera normalmente como nitrato de uranilo. ¿Cómo se convierte éste en el metal?
12. ¿Cuáles son las propiedades y uso principal del UF_6?
13. ¿Cómo se obtiene el hidruro de uranio? ¿Cuáles son sus aplicaciones?
14. ¿A qué elementos cabría esperar que se pareciesen los desconocidos 105, 107, 112 y 118?

B

1. ¿Cuáles son los principios fundamentales sobre los que se basan las separaciones del Np, Pu y Am del U?
2. Describir el ciclo del fluoruro de lantano para la separación del Np o Pu del U.
3. Describir la extracción con tributilfosfato para la separación del Np y Pu del U.
4. ¿Cómo se separan normalmente los elementos Am-Lw? ¿Por qué resulta necesario separar en primer lugar los lantánidos como grupo del de los actínidos y cómo se realiza esto?
5. Comparar y contrastar las químicas de los dioxoiones de U, Np, Pu y Am.

Capítulo 27
Guía de estudio

Lecturas complementarias

Bagnall, K. W., ed., *Lanthanides and Actinides*, Butterworth, 1972.
Bagnall, K. W., *The Actinide Elements*, Elsevier, 1972.
Cleveland, J. M., *The Chemistry of Plutonium*, Gordon and Breach, 1970.
Cordfunke, E. H. P., *The Chemistry of Uranium*, Elsevier, 1969.
Katz, J. J. y Seaborg, G. T., *The Chemistry of the Actinide Elements*, Methuen, 1957.
Seaborg, G. T., *Man-made Transuranium Elements*, Prentice-Hall, 1963.
Taube, M., *Plutonium: A General Survey*, Verlag Chemie, 1974.

4

Algunos temas especiales

28

complejos de ligandos receptores π (ácidos π)

28-1
Introducción

Un fenómeno característico de los átomos de los metales de transición del grupo *d* es su capacidad para formar complejos con una gran cantidad de moléculas neutras tales como el monóxido de carbono, isocianuros, fosfinas sustituidas, arsinas y estibinas, óxido nítrico y diversas moléculas con orbitales deslocalizados π, como la piridina, 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina. Existen tipos muy diversos de complejos que varían desde compuestos moleculares binarios como $Cr(CO)_6$ o $Ni(PF_3)_4$ hasta iones complejos tales como $[Fe(CN)_5CO]^{3-}$, $[Mn(CNR)_6]^+$ y $[V fen_3]^+$.

En muchos de estos complejos, los átomos metálicos se encuentran en estados de oxidación *formal* positivo bajo, cero o incluso negativos. Resulta característico de los ligandos que se estudian ahora, su capacidad para estabilizar bajos estados de oxidación. Esta propiedad está asociada con el hecho de que estos ligandos poseen orbitales π vacantes además de pares solitarios de electrones. Estos orbitales vacantes aceptan densidad electrónica desde los orbitales llenos del metal, formándose un tipo de enlace π que complementa el σ procedente de la donación del par solitario. La gran densidad electrónica sobre el átomo metálico –necesaria en los bajos estados de oxidación– puede *deslocalizarse* así *sobre los ligandos.* La capacidad de los ligandos para aceptar la densidad electrónica en los orbitales π vacíos de baja energía se denomina acidez π. La palabra acidez se emplea en el sentido Lewis.

Las estequiometrías de la mayoría de los complejos de ligandos ácidos π pueden predecirse utilizando el formalismo del gas noble, que requiere que el número de electrones de valencia que posee el átomo metálico más el de pares de electrones σ aportados por los ligandos sea igual al número de electrones del átomo del siguiente gas noble. La base de esta regla es la tendencia del átomo metálico a utilizar sus orbitales de valencia, *nd,* $(n + 1)s$ y $(n + 1)p$, en la mayor extensión posible, en la formación de enlaces con los ligandos. Aunque resulta de gran utilidad en previsión de nuevos compuestos, en especial de carbonilos, nitrosilos e isocianuros metálicos y sus productos de sustitución, no quiere decir que

Tabla 28-1 *Algunos carbonilos metálicos e hidruros de carbonilo representativos*

Compuesto	Color y forma	Estructura	Observaciones
A. *Carbonilos mononucleares*			
$V(CO)_6$	Cristales negros; desc. 70° C; sublima al vacío	Octaédrico	Amarillo anaranjado en solución; paramagnético (1e$^-$)
$Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$	Cristales incoloros; todos subliman al vacío	Octaédrico	Estable al aire; desc. de 180 a 200° C
$Fe(CO)_5$	Líquido amarillo; pf-20° C, pe 103° C	*bpt*	Por acción de la luz uv se forma $Fe_2(CO)_9$
$Ru(CO)_5$	Líquido incoloro; pf-22° C	*bpt* (por ir)	Muy volátil y difícil de preparar
$Ni(CO)_4$	Líquido incoloro; pf-25° C, pe 43° C	Tetraédrico	Muy tóxico; olor rancio; inflamable; se descompone fácilmente a metal
B. *Carbonilos polinucleares*			
$Mn_2(CO)_{10}$	Sólido amarillo, pf 151° C, Subl. 50° C (10^{-2} mm)	Véase *fig. 28-2*	El enlace Mn-Mn es largo (2,93 Å) y el $Mn_2(CO)_{10}$ es reactivo
$Fe_2(CO)_9$	Sólido dorado, pf 100° C con desc.	Véase *fig. 28-2*	Muy insoluble y no volátil
$Fe_3(CO)_{12}$	Sólido negro verdoso; pf 140 a 150° C con desc.	Véase *fig. 28-2*	Moderadamente soluble
$Rh_4(CO)_{12}$	Sólido rojo ladrillo, pf 150° C con desc., Subl. 65° C (10^{-2} mm)	Véase *fig. 28-2*	Reactivo útil para muchos compuestos rodio-carbonilo
C. *Hidruros de carbonilo*[a]			
$HMn(CO)_5$	Líquido incoloro; pf-25° C	Octaédrico	Estable a 25° C, ácido débil $\tau = 17.5$
$H_2Fe(CO)_4$	Líquido amarillo, gas incoloro, pf-70° C	Incierto	Se desc. a 10° C Acido débil
$H_2Fe_3(CO)_{11}$	Líquido rojo oscuro	Incierto	
$HCo(CO)_4$	Líquido amarillo, gas incoloro, pf-20° C	*bpt* distorsionada	Se desc. por encima del pf, ácido fuerte

[a] El valor de τ es la posición de la línea de resonancia magnética protónica de alta resolución en partes por millón referida al tetrametilsilano, como referencia 10.00.

sea infalible. Falla en particular en el caso de la bipiridina y en ligandos de tipo ditioleno y existen excepciones significativas incluso entre carbonilos como $V(CO)_6$ y $[Mo(CO)_2(difos)_2]^+$.

COMPLEJOS DE MONOXIDO DE CARBONO

El ligando receptor π más importante es el monóxido de carbono. Muchos complejos de carbonilo son muy interesantes desde el punto de vista estructural e importantes en la industria en reacciones catalíticas y otras. Se conocen derivados de carbonilo, de un tipo por lo menos, de todos los metales de transición. Los primeros carbonilos metálicos, $Ni(CO)_4$ y $Fe(CO)_5$, fueron descubiertos por A. Mond en 1890 y 1891; este científico desarrolló un proceso industrial para el aislamiento de níquel puro que se basaba en la formación y subsiguiente descomposición térmica del $Ni(CO)_4$ volátil.

28-2
Carbonilos metálicos mononucleares

Los carbonilos más simples son los de tipo $M(CO)_x$ (véase la tabla 28-1). Todos estos compuestos son hidrófobos, volátiles y solubles en diferentes grados en líquidos no polares.



Figura 28-1 *Los dos tipos principales de grupos puente* Co. *(a) Puente doble, (b) Puente triple.*

28-3
Carbonilos metálicos polinucleares

Además de los mencionados anteriormente, existen muchos carbonilos polinucleares que pueden ser homonucleares, como por ejemplo, $Fe_3(CO)_{12}$, o heteronucleares, como por ejemplo, $MnRe(CO)_{10}$. En estos compuestos no sólo existen grupos M-C-O lineales, sino también enlaces solitarios metal-metal o enlaces M-M más grupos *carbonilo puente.* La *figura 28-1* presenta un diseño de los dos tipos principales de grupo puente. Los tipos puente doble se presentan con bastante frecuencia y siempre en conjunción con el enlace M-M.

En la tabla 28-1 se presentan algunos carbonilos polinucleares importantes y sus estructuras y las de otros semejantes se muestran en la *figura 28-2.*

Los grupos CO puente se presentan a menudo en parejas, como en

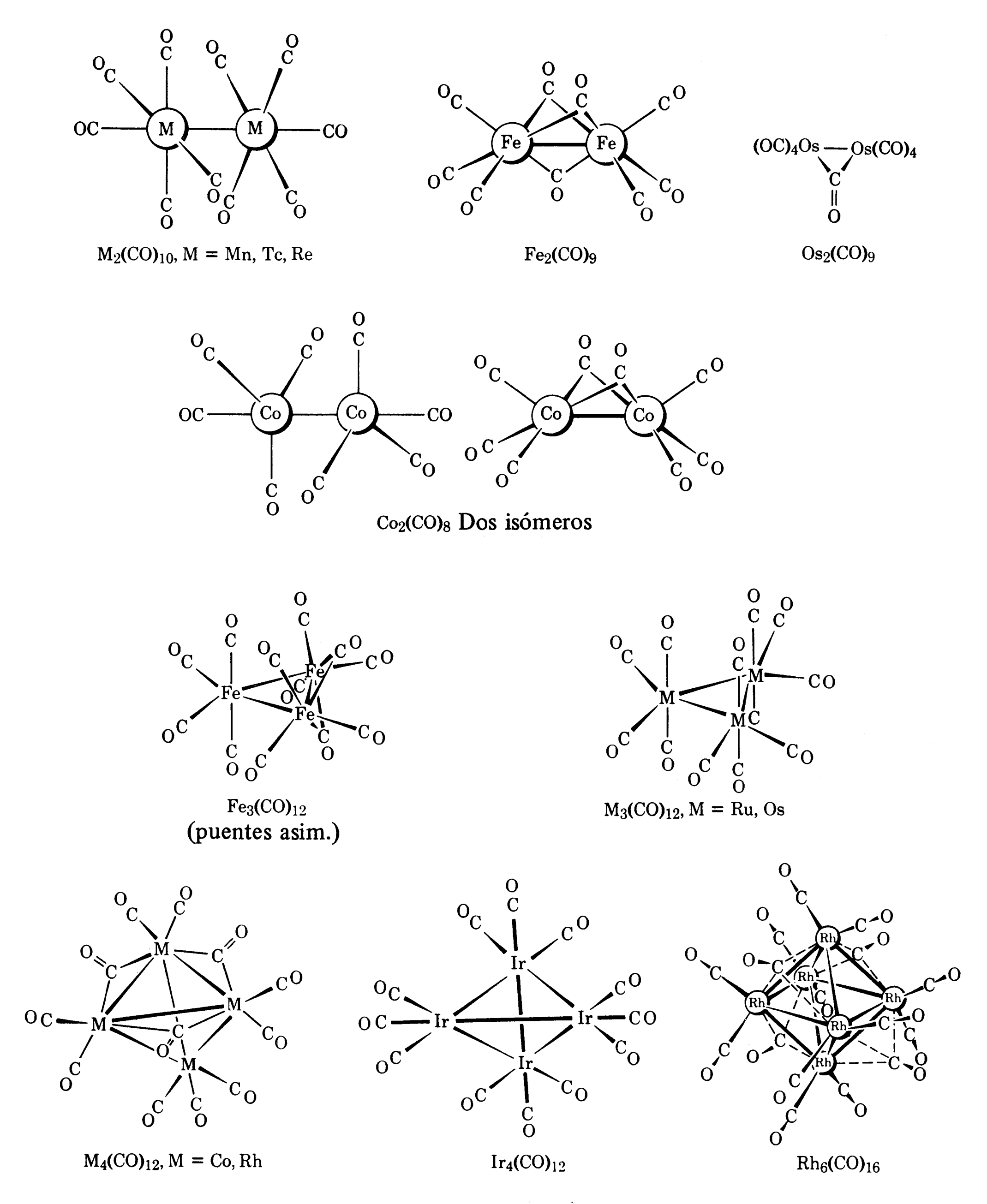


Figura 28-2 *Estructuras de algunos carbonilos metálicos polinucleares. No se conoce la estructura detallada del* $Os_2(CO)_9$.

(28-1a). Cualquier par de grupos CO puente solamente puede considerarse como una alternativa a la disposición no puente con dos grupos terminales, como en (28-Ib):

```
     O                      O
     ||                     |||
     C                      C
    / \                     |
  M-----M        vs       M—M
    \ /                   |
     C                    C
     ||                   |||
     O                    O

   28-Ia                  28-Ib
```

Las estabilidades relativas de las formas alternativas parece depender fundamentalmente del tamaño de los átomos metálicos. Mientras más grandes son éstos, mayor es su preferencia por una estructura de tipo no puente. Así, para cualquier grupo, la estabilidad relativa de las estructuras no puente aumenta cuando se desciende en el grupo. Por ejemplo, el $Fe_3(CO)_{12}$ posee dos grupos CO puente mientras que los compuestos $Ru_3(CO)_{12}$ y $Os_3(CO)_{12}$ no tienen ninguno. La generalización respecto al tamaño del átomo metálico también abarca la tendencia horizontal en la tabla periódica. Así, los grandes átomos de Mn forman solamente la molécula de tipo no puente $(OC)_5Mn{-}MN(CO)_5$, mientras que el carbonilo de cobalto denuclear, $Co_2(CO)_8$, existe como una mezcla en equilibrio de las estructuras puente y no puente.

Los grupos carbonilo actúan con menos frecuencia como puente entre disposiciones triangulares de tres átomos metálicos, (*figura 28-1b*), como en el $Rh_6(CO)_{16}$ (*figura 28-2*).

La presencia de grupos CO puente a menudo puede reconocerse a partir de los espectros de infrarrojo de los compuestos (véase más adelante).

28-4
La no rigidez estereoquímica en los carbonilos

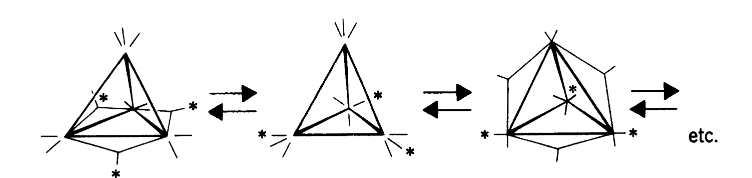
Es muy frecuente que los carbonilos metálicos bi- y polinucleares experimenten redistribuciones intramoleculares en las que los ligandos CO se extienden o dispersan sobre dos o más átomos metálicos. Estos procesos de dispersión se observan y estudian por espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

En muchos compuestos binucleares, la etapa llave del mecanismo de extensión consiste en la apertura y formación de pares de puentes, como se muestra en los dos casos siguientes, en los que Cp representa el grupo C_5H_5, que se estudiará con detalle en el capítulo 29.

```
      O                 O       O              O   O   O
     *C                 C*      C*            *C   C  *C
CpFe-----FeCp  ⇌   CpFe---------FeCp   ⇌   CpFe-------FeCp
 C   *C   C          C          C                  C
 O    O   O          O          O                  O
```

```
 aO    O  O               aO O  O                  O    aO  O
 C     C C                 C  C C                  C     C C
CpMo——MoCp    ⇄     CpMo———MoCp      ⇄      CpMo——MoCp
 C C    C                 C C  C                  C C     C
O  O    Ob                O  O  Ob                O  Ob    O
```

Un ejemplo más complicado lo constituye el $Rh_4(CO)_{12}$ en el que los 12 ligandos CO se mueven rápidamente sobre el esqueleto tetraédrico completo en una serie de etapas cada una de las cuales implica la formación o la apertura de una serie de tres puentes como se muestra a continuación:



La facilidad con que ocurren estos procesos en casi todos los casos se atribuye al hecho de que en la mayoría de los carbonilos polinucleares, las estructuras de tipo puente se diferencian muy poco en energía de las no puente y así, cualquiera que sea el estado fundamental [véase los caos $Cp_2Fe_2(CO)_4$ y $Cp_2\ Mo_2(CO)_6$], los restantes proporcionan un intermedio energéticamente asequible para la dispersión. En los ejemplos citados, las velocidades a las que se presentan las etapas individuales a la temperatura ambiente, están comprendidas en el intervalo de 10 a 10^3 por segundo. Por lo tanto, en el transcurso de cualquier reacción química común, la dispersión completa ocurrirá muchas veces.

28-5
Preparación de los carbonilos metálicos

Aunque muchos metales reaccionan directamente con el CO cuando se presentan en forma muy dividida, sólo se obtienen de esta manera el $Ni(CO)_4$ y el $Fe(CO)_5$. El níquel finamente dividido reacciona a la temperatura ambiente, mientras que en el caso del hierro se requieren temperaturas y presiones muy grandes para lograr una velocidad de reacción muy grande.

En general, los carbonilos se forman cuando los compuestos metálicos se reducen en presencia de CO. Normalmente se necesitan presiones elevadas de CO (200 a 300 atm). En algunos casos, el propio CO actúa como el único agente reductor necesario, por ejemplo,

$$Re_2O_7 + 17CO \longrightarrow Re_2(CO)_{10} + 7CO_2$$

pero por lo general; se necesita un agente reductor adicional, siendo los típicos el H_2, metales como Na, Al, Mg o Cu, o compuestos como el trialquilaluminio o $Ph_2Co^-Na^+$:

$$2CoCO_3 + 2H_2 + 8CO \xrightarrow[120-150^\circ C]{250-300\ atm} Co_2(CO)_8 + 2CO_2 + 2H_2O$$

$$2Mn(AcAc)_2 + 10CO \xrightarrow{(C_2H_5)_3Al} Mn_2(CO)_{10}$$

$$CrCl_3 + 6CO \xrightarrow{C_6H_5MgBr} Cr(CO)_6$$

No se conocen con claridad los mecanismos de reacción, pero cuando se utilizan Na, Mg o Al ocurre probablemente la reducción a metal. Cuando se emplean reductores organometálicos, pueden formarse como productos intermedios los derivados orgánicos inestables del metal de transición.

28-6
Enlace en los grupos lineales M-C-O

Resulta bastante sorprendente el hecho de que metales refractarios con altos calores de atomización (~ 400 kJ mol^{-1}) sean capaces de unirse con moléculas inertes como el CO para formar compuestos moleculares estables, sobre todo si las moléculas de CO retienen su individualidad. Además, la basicidad Lewis del CO es *mínima*. No obstante, la explicación radica en la naturaleza múltiple del enlace M-CO, de la que se tienen muchas evidencias, algunas de ellas semicuantitativas.

Aunque el enlace puede explicarse en términos de un híbrido de resonancia de (28-IIa) y (28-IIb), su formación por orbitales moleculares es más detallada y definida. En primer lugar existe un traslapamiento dativo del orbital σ lleno del carbono (*figura 28-3a*) y, en segundo, una semejante

$$\overset{-}{M}—\overset{+}{C}{\equiv}O: \longleftrightarrow M{=}C{=}\ddot{O}:$$

28-IIa 28-IIb

de un orbital $d\pi$ o de un híbrido $dp\pi$ llenos del átomo metálico con un orbital $p\pi$ antienlazante vacío del monóxido de carbono (*figura 28-3b*). Este mecanismo de enlace es sinérgico, puesto que el desplazamiento de los electrones del metal hacia los orbitales del CO tenderá a hacer que el CO se convierta en un agrupamiento negativo y, en consecuencia, incremente su basicidad a través del orbital σ del carbono; por otra parte, el desplazamiento electrónico del enlace σ hacia el metal, tenderá a hacer que el CO sea más positivo, exaltando así la fuerza receptora de sus orbitales π. Por lo tanto, los efectos de la formación del enlace σ fortalece el enlace π y viceversa.

Las principales líneas de evidencia física que demuestran la naturaleza múltiple de los enlaces M-CO son las longitudes de enlace y los espectros vibracionales. De acuerdo con la descripción precedente del enlace, cuando la extensión de la retrodonación desde M hacia el CO aumenta, se fortalece el enlace M-C y se debilita el C ≡ O. Por lo tanto, los enlaces

múltiples se pondrán de manifiesto por un acortamiento de los enlaces M-C y un alargamiento de los C-O, comparados con los enlaces simples M-C y con los triples C ≡ O, respectivamente. Aunque las longitudes del enlace C-O son bastante insensibles al orden de enlace, *existe* un acortamiento muy grande de los enlaces M-C en determinados compuestos que está de acuerdo con el concepto de enlace π.

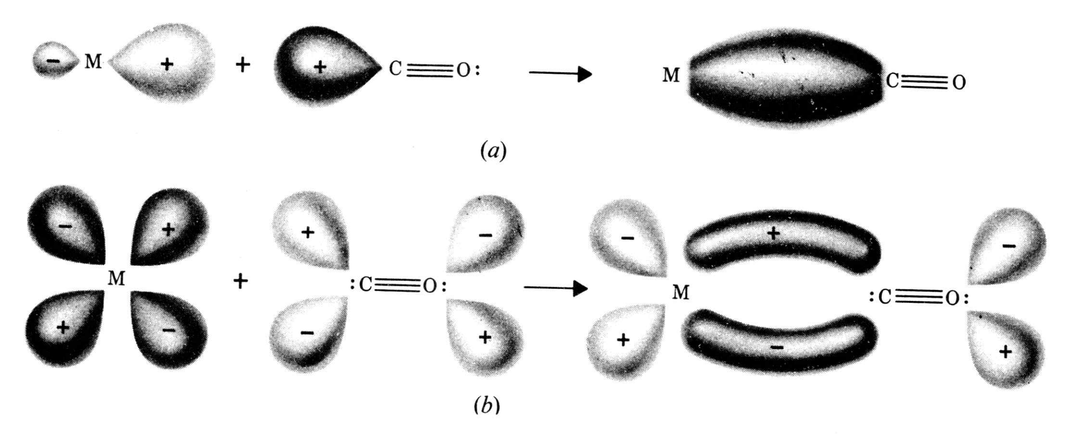


Figura 28-3 *(a) Formación del enlace σ metal ← carbono empleando un par no compartido del átomo* C. *(b) Formación del enlace π metal → carbono. Para mayor claridad se omiten los orbitales restantes del* Co.

28-7
Espectros vibracionales de los carbonilos metálicos

Los espectros vibracionales se han utilizado ampliamente en el estudio de los carbonilos metálicos, ya que las frecuencias de la vibración de tensión C-O originan bandas fuertes y muy agudas, bien separadas de los otros modos vibracionales de cualquier otro ligando que pueda hallarse presente.

La frecuencia de la vibración de tensión de la molécula CO es de 2143 cm^{-1}. Los grupos CO terminales en moléculas de carbonilos metálicos neutros, aparecen en el intervalo 2125 a 1850 cm^{-1}, mostrando así la reducción de los órdenes del enlace en el CO. Además, cuando se realizan cambios que incrementan la extensión de la retrodonación M-C, las frecuencias CO se desplazan incluso a valores más bajos. Por lo tanto, si se sustituyen algunos grupos CO por ligandos con capacidad retroaceptora baja o mínima, los grupos CO que permanecen deben aceptar más electrones $d\pi$ desde el metal para evitar la acumulación de carga negativa sobre el átomo metálico. Por ello, la frecuencia para el $Cr(CO)_6$ es aproximadamente, 2000 cm^{-1} (los valores exactos varían con la fase y el disolvente) mientras que si se sustituyen tres grupos CO por otros amina, que esencialmente carecen de capacidad retroaceptora, como por ejemplo, $Cr(CO)_3$(dien), dien = $NH(CH_2CH_2NH_2)_2$, existen dos modos de tensión CO cuyas frecuencias son ~ 1900 y ~ 1700 cm^{-1}. De manera similar, en el caso del $V(CO)_6^-$ donde debe tomarse más carga negativa desde el átomo metálico

aparece una banda a ~ 1860 cm^{-1} que corresponde a la encontrada a ~ 2000 cm^{-1} en el $Cr(CO)_6$. Por el contrario, si se realiza un cambio que tienda a inhibir el desplazamiento de electrones desde el metal hasta los orbitales π del CO, de modo que el metal adquiera carga positiva, las frecuencias CO se incrementarán, por ejemplo,

$Mn(CO)_6^+$, ~ 2090	$Mndien(CO)_3^+$, ~ 2020, ~ 1900
$Cr(CO)_6$, ~ 2000	$Crdien(CO)_3$, ~ 1900, ~ 1760
$V(CO)_6^-$, ~ 1860	

La aplicación más importante de los espectros de infrarrojo de los compuestos CO radica en el diagnóstico *estructural,* ya que con esta técnica pueden identificarse los grupos CO terminales y de tipo puente.

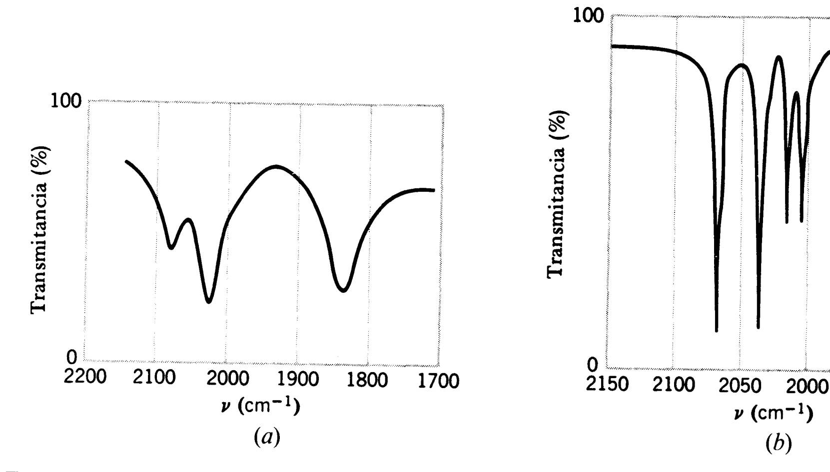


Figura 28-4 *Espectros de infrarrojo en la región de tensión del* CO *del (a)* $Fe_2(CO)_9$ *sólido, y (b)* $Os_3(CO)_{12}$ *en solución. Nótese que el espectro en solución es mucho más agudo. Los espectros más deseables son los que se obtienen en disolventes no polares o en fase gaseosa.*

En el caso de enlaces M-CO terminales, las frecuencias de las vibraciones de tensión C-O varían entre 1850 y 2125 cm^{-1}, pero en los grupos CO puente el intervalo de variación se sitúa entre 1750 y 1850 cm^{-1}. La *figura 28-4* muestra la utilización de estos hechos en la deducción de estructuras. Obsérvese que el $Fe_2(CO)_9$ presenta fuertes bandas en las dos regiones terminal y puente, por lo que con este único dato puede deducirse que la estructura debe contener ambos tipos de grupos CO; el estudio de rayos X muestra la certeza de esta suposición. En el caso del $Os_3(CO)_{12}$ pueden imaginarse diversas estructuras que cumplen las reglas generales de valencia; algunas de ellas contienen grupos CO de tipo puente mientras que la real (*figura 28-2*) no los tiene. El espectro de infrarrojo muestra por sí solo (*figura 28-4b*) que no es aceptable ninguna estructura con grupos CO

puente, puesto que no aparecen bandas de absorción por debajo de 2000 cm^{-1}.

Deben recordarse ciertas condiciones cuando se utilizan las *posiciones* de las bandas de tensión CO para deducir la presencia de grupos CO de tipo puente. Las frecuencias de tensión de los CO terminales pueden ser bastante bajas si *a*) existen ligandos presentes que sean buenos dondadores pero receptores π débiles, o *b*) existe una carga negativa neta sobre las

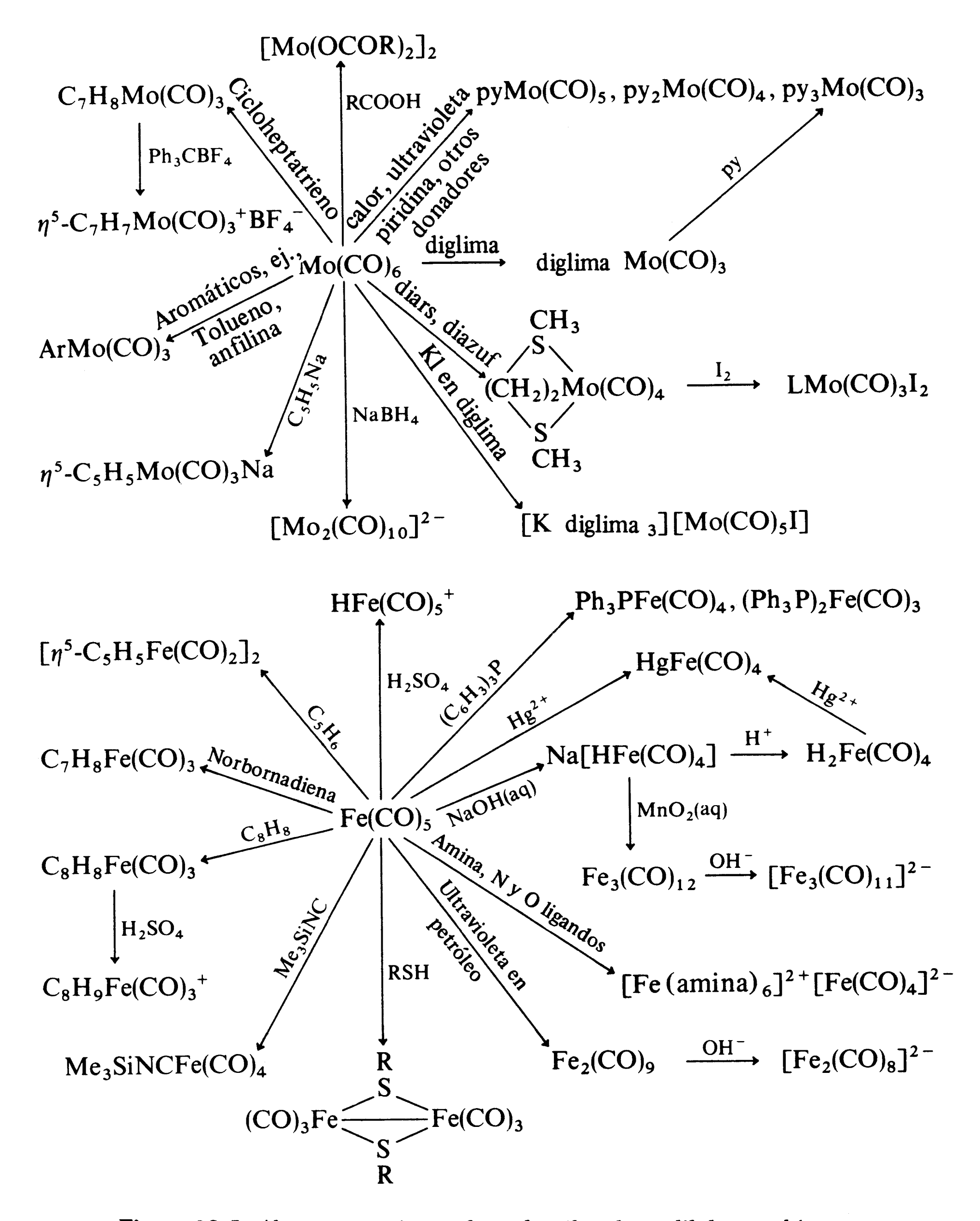


Figura 28-5 *Algunas reacciones de carbonilos de molibdeno y hierro.*

especies. En cualquier caso, la retrodonación a los grupos CO llega a ser muy importante, aumentando así los órdenes de enlace M-C, disminuyendo los del enlace C-O y apareciendo frecuencias de tensión CO en zonas bajas del espectro.

28-8
Reacciones de los carbonilos metálicos

La variedad de reacciones de los diversos carbonilos metálicos es tan grande que sólo pueden mencionarse algunos tipos. La *figura 28-5* indica la extensa química de los compuestos $Mo(CO)_6$ y $Fe(CO)_5$ que, por otra parte, puede considerarse como típica de cualquier carbonilo individual.

Las reacciones generales más importantes de los carbonilos metálicos son aquellas en que los grupos CO son desplazados por ligandos como PX_3, PR_3, $P(OR)_3$, SR_2, NR_3, OR_2, RCN, etc., o por moléculas orgánicas no saturadas como el C_6H_6 o el cicloheptatrieno. En el capítulo 29 se estudian los derivados de las moléculas orgánicas.

Otra reacción general importante es aquella en la que intervienen las bases (OH^-, H^-, NH_2^-) formándose los aniones carbonilato que se estudian más adelante.

Las reacciones de sustitución pueden llevarse a cabo por activación térmica o fotoquímica. En algunos casos sólo resulta práctica la reacción fotoquímica. En general, en los procesos fotoquímicos se supone en primer lugar la expulsión de un grupo CO después de la absorción de un fotón, seguida por la entrada del sustituyente en el sistema de coordinación. Por ejemplo.

$$Cr(CO)_6 \xrightarrow[-CO]{h\nu} Cr(CO)_5 \xrightarrow{+L} Cr(CO)_5L$$

28-9
Aniones carbonilato e hidruros de carbonilo

Los aniones carbonilato se forman cuando se tratan los carbonilos metálicos con una solución acuosa o alcohólica de hidróxido alcalino, o con aminas, sulfóxidos, u otras bases Lewis, cuando se rompen los enlaces metal-metal con Na, o cuando ciertos carbonilos se tratan a reflujo con sales en medio etéreo. Algunos ejemplos ilustrativos son los siguientes:

$$Fe(CO)_5 + 3NaOH(aq) \longrightarrow Na[HFe(CO)_4](aq) + Na_2CO_3(aq) + H_2O$$

$$Co_2(CO)_8 + 2Na/Hg \xrightarrow{THF} 2Na[Co(CO)_4]$$

$$Mn_2(CO)_{10} + 2Li \xrightarrow{THF} 2Li[Mn(CO)_5]$$

$$2Co^{2+}(aq) + 11CO + 12OH^- \xrightarrow{KCN(aq)} 2[Co(CO)_4]^- + 3CO_3^{2-} + 6H_2O$$

Las estequiometrías de los iones carbonilato más simples obedecen el formalismo del gas noble. La mayoría se oxidan fácilmente en el aire. Las sales de metales alcalinos son solubles en agua, de la que pueden precipitarse empleando grandes cationes, como el $[Ph_4As]^+$.

Existen muchas especies polinucleares, y las de hierro son las que se han estudiado más ampliamente. Se obtienen por reacciones como

$$Fe_2(CO)_9 + 4OH^- \longrightarrow [Fe_2(CO)_8]^{2-} + CO_3^{2-} + 2H_2O$$

$$Fe(CO)_5 + Et_3N \xrightarrow{H_2O,\ 80°C} [Et_3NH][HFe_3(CO)_{11}]$$

Una reacción general importante de los aniones carbonilato o de los iones carbonilato sustituidos, es la que se verifica con los compuestos halogenados. Mediante esta reacción pueden formarse enlaces metal-carbono o metal-metal. Algunos ejemplos típicos son los siguientes:

$$Mn(CO)_5^- + ClCH_2CH{=}CH_2 = (CO)_5MnCH_2CH{=}CH_2 + Cl^-$$

$$Fe(CO)_4^{2-} + 2Ph_3PAuCl \longrightarrow (Ph_3PAu)_2Fe(CO)_4 + 2Cl^-$$

$$Co(CO)_4^- + Mn(CO)_5Br \longrightarrow (OC)_4CoMn(CO)_5 + Br^-$$

Hidruros de carbonilo. En algunos casos pueden aislarse los hidruros correspondientes a los aniones carbonilato. En la tabla 28-1 se dan algunos de ellos, junto con sus propiedades principales.

Los hidruros de carbonilo son por lo general bastante inestables. Pueden obtenerse por acidificación de los carbonilatos alcalinos apropiados o de otros modos. Los siguientes son ejemplos de preparaciones:

$$NaCo(CO)_4 + H^+(aq) \longrightarrow HCo(CO)_4 + Na^+(aq)$$

$$Fe(CO)_4I_2 \xrightarrow{NaBH_4 \text{ in THF}} H_2Fe(CO)_4$$

$$Mn_2(CO)_{10} + H_2 \xrightarrow[200\ C]{200\ atm} 2HMn(CO)_5$$

$$Co + 4CO + \tfrac{1}{2}H_2 \xrightarrow[150\ C]{50\ atm} HCo(CO)_4$$

Los hidruros son ligeramente solubles en agua, en la que se compor tan como ácidos, ionizándose para formar iones carbonilato:

$$HMn(CO)_5 = H^+ + [Mn(CO)_5]^- \qquad pK \sim 7$$

$$H_2Fe(CO)_4 = H^+ + [HFe(CO)_4]^- \qquad pK_1 \sim 4$$

$$[HFe(CO)_4]^- = H^+ + [Fe(CO)_4]^{2-} \qquad pK_2 \sim 13$$

$$HCo(CO)_4 = H^+ + [Co(CO)_4]^- \qquad \text{ácido fuerte}$$

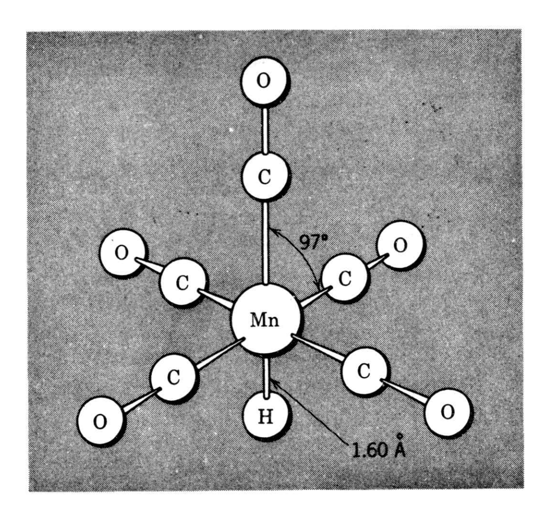


Figura 28-6 *Estructura de la molécula* $HMn(CO)_5$ *que muestra la actividad estereoquímica del átomo de hidrógeno y la distancia metalhidrógeno que se aproxima a la suma de los radios covalentes normales.*

Los hidruros de carbonilo presentan bandas de tensión M-M intensas en el infrarrojo y absorciones por resonancia magnética protónica a valores elevados de τ tal como se mencionó en la tabla 28-1. El átomo de hidrógeno ocupa un sitio regular en el poliedro de coordinación y las distancias M-H son aproximadamente iguales a los valores esperados para la suma de los radios de enlace covalente simple. La estructura del $HMn(CO)_5$ que se muestra en la *figura* 28-6 proporciona un buen ejemplo de lo explicado.

28-10
Haluros de carbonilo y compuestos relacionados

Se conocen los haluros de carbonilo, $M_x(CO)_yX_2$, para la mayoría de los elementos que forman carbonilos binarios y también para el Pd, Pt, Au, Cu^I, y Ag^I. Se obtienen por interacción directa de los haluros metálicos con monóxido de carbono, normalmente a alta presión o por ruptura de los carbonilos polinucleares por los halógenos:

$$Mn_2(CO)_{10} + Br_2 \xrightarrow{40} 2Mn(CO)_5Br \underset{CO,\ 150\text{ atm}}{\overset{\text{en petróleo a } 120°}{\rightleftarrows}} [Mn(CO)_4Br]_2 + 2CO$$

$$RuI_3 + 2CO \xrightarrow{220°C} [Ru(CO)_2I_2]_n + \tfrac{1}{2} I_2$$

$$2PtCl_2 + 2CO \longrightarrow [Pt(CO)Cl_2]_2$$

En la tabla 28-2 se dan ejemplos de los haluros y de algunas de sus propiedades. También se conocen aniones de haluros de carbonilo, que se obtienen con frecuencia por reacción de los haluros iónicos con los carbonilos metálicos o carbonilos sustituidos:

$$M(CO)_6 + R_4N^+X^- \xrightarrow{\text{diglima}} R_4N^+[M(CO)_5X]^- + CO$$

M = Cr, Mo, W

$$Mn_2(CO)_{10} + 2R_4N^+X^- \longrightarrow (R_4N^+)_2[Mn_2(CO)_8X_2]^{2-} + 2CO$$

Tabla 28-2 *Algunos ejemplos de complejos de haluros de carbonilo*

Compuesto	Forma	Punto de fusión (°C)	Observaciones
$Mn(CO)_5Cl$	Cristales amarillos pálidos	Sublima	Pierde Co a 120° C en disolventes orgánicos; puede sustituirse por piridina, etc
$[Re(CO)_4Cl]_2$	Cristales blancos	Desc > 250° C	Puentes halogenados que se rompen por ligandos donadores o por CO (a presión)
$[Ru(CO)_2I_2]_n$	Cristales amarillos	Estable > 200° C	Puentes halogenados que pueden romperse por ligandos
$[Pt(CO)Cl_2]_2$	Polvo naranja	195° C; sublima	Se hidroliza en el H_2O; el PCl_3 desplaza al CO

Los haluros de carbonilo dímeros o poliméricos están invariablemente unidos mediante átomos de halógeno que actúan como puente, y no mediante puentes carbonilo, por ejemplo, en (28-III) y (28-IV).

CO CO
CO I CO
Re Re
CO I CO
CO CO

28-III

Cl Cl CO
Pt Pt
CO Cl Cl

28-IV

Los puentes halogenados se pueden romper por numerosos ligandos donadores, como la piridina, fosfinas sustituidas, isocianuros, etc., como en la reacción siguiente:

$\xrightarrow{2py}$ 2 (28-V) $\xrightarrow[-2CO]{2py}$ 2 (28-VI)

28-V

28-VI

COMPUESTOS ANALOGOS AL MONOXIDO DE CARBONO

28-11
Complejos de isocianuro

Un isocianuro, R-N ≡ C:, es electrónicamente muy similar : O ≡ C:, y existen muchos complejos de isocianuro que son estequiométricamente análogos a los carbonilos metálicos. Los isocianuros pueden ocupar posiciones puente y terminales. Ejemplos de ellos son algunos compuestos cristalinos estables al aire, tales como el $Cr(CNPh)_6$ rojo, el $[Mn(CNCH_3)_6]I$ blanco y el $Co(CO)(NO)(CNC_7H_7)_2$ de color naranja, todos ellos solubles en benceno.

En general, los isocianuros parecen ser donadores o más fuertes que el CO, conociéndose diversos complejos como $[Ag(CNR)_4]^+$. $[Fe(CNR)_6]^{2+}$ y conocen derivados de este tipo para el CO. Sin embargo, los isocianuros son capaces de retroaceptar muchos electrones π desde átomos metálicos en estados bajos de oxidación, lo que se pone de manifiesto cualitativamente por su capacidad para formar compuestos como los $Cr(CNR)_6$ y $Ni(CNR)_4$, análogos a los carbonilos; esta misma propiedad se manifiesta de manera más cuantitiva por las frecuencias de tensión C ≡ N que, como las del CO, disminuyen mucho cuando el ligando actúa como ácido π.

28-12
Complejos de dinitrógeno (N_2)

El hecho de que el CO y el N_2 (en adelante se denominará dinitrógeno) sean isoelectrónicos, dió como resultado que durante años se especulase con la posible existencia de enlaces M-NN análogos a los M-CO, pero hasta 1965 no se publicó el primer ejemplo, $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$. Las investigaciones posteriores han demostrado que el catión $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$ puede obtenerse por diversos caminos, por ejemplo,

por reacción de una solución acuosa de $RuCl_3$ con N_2H_4;
por reacción de NaN_3 con $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$;
por reacción de N_2 con $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{3+}$
por reacción de una solución acuosa de $RuCl_3$ con Zn en medio NH_3(aq).

De todos estos métodos, el más notable es quizás la reacción directa con N_2 para desplazar el H_2O. A pesar de algunas comunicaciones previas que registraron lo contrario, no se ha encontrado todavia un método efectivo para reducir el N_2 coordinado a NH_3. No obstante, existen diversos sistemas en los que la reacción de reducción mencionada se cataliza por átomos metálicos de baja valencia, probablemente a través de complejos transitorios M-N_2.

Un ligando N_2 de tipo *puente* se forma mediante la reacción

$$[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+} \xrightarrow[N_2]{Zn/Hg} \{[Ru(NH_3)_5]_2N_2\}^{4+}$$

Los ligandos N_2 de tipo terminal presentan fuertes bandas en la zona de infrarrojo 1930-2230 cm^{-1} (100-400 cm^{-1} por debajo de la del N_2 libre, a 2331 cm^{-1}) que pueden utilizarse para identificarlos.

Se ha observado la formación de complejos de N_2 por incorporación directa de gas N_2 a 1 atm, en especial con ligandos de tipo fosfina terciaria, en reacciones tales como

$$Co(acac)_3 + 3Ph_3P + N_2 \xrightarrow{Al(iso\text{-}C_4H_9)_3} Co(H)(N_2)(Ph_3P)_3$$

$$FeCl_2 + 3PEtPh_2 + N_2 \xrightarrow{NaBH_4,\ EtOH} FeH_2(N_2)(PEtPh_2)_3$$

$$MoCl_4(PPhMe_2)_2 + N_2 + 2PPhMe_2 \xrightarrow{Na/Hg\ en\ THF} cis\text{-}Mo(N_2)_2(PPhMe_2)_4$$

Se han caracterizado estructuralmente algunos compuestos típicos que contienen grupos M-NN. Los tres átomos de la cadena son esencialmente lineales, siendo las distancias N-N un poco más largas que la de la molécula N_2, y las M-N lo bastante cortas como para indicar algún carácter de enlace múltiple.

El enlace en los grupos M-N_2 es similar al de los M-CO terminales, y están implicados los mismos dos componentes básicos, es decir, la donación σ M $\leftarrow$ N_2 y la recepción π M $\rightarrow$ N_2. Las mayores diferencias cuantitativas, que explican la baja estabilidad de los complejos con N_2, proceden de las pequeñas diferencias energéticas de los OM del CO y N_2. Parece ser que las capacidades receptora σ y donadora β del N_2 son más débiles que las correspondientes del CO, lo que explica la pobre estabilidad de los complejos de N_2 en general.

28-13
Complejos de tiocarbonilo

A diferencia del CO, la molécula CS no existe bajo condiciones normales aunque puede obtenerse en corrientes gaseosas diluidas, por fotólisis del CS_2. A pesar de todo, el CS puede estabilizarse por complejación, cono-

ciéndose algunos compuestos. Así, el $RhCl(PPh_3)_3$ reacciona con CS_2 formando $RhCl(\eta^1\text{-}CS_2)(\eta_2\text{-}CS_2)(PPh_3)_2$, que en metanol se transforma en el compuesto *trans*-$RhCl(CS)(PPh_3)_2$.

Los complejos de tiocarbonilo presentan bandas de tensión CS en la región 1270 a 1360 cm^{-1}, dependiendo del estado de oxidación del metal, carga del complejo y otros factores, mientras que la misma banda del CS atrapado en una matriz a $-190°$ C aparece a 1274 cm^{-1}. El enlace $d\pi$-$p\pi$ es similar al de los carbonilos.

28-14
Complejos de óxido nítrico

La molécula NO es similar a la del CO, excepto en que contiene un electrón más que ocupa un orbital π^* (ver la página 77). De acuerdo con esta analogía, el CO y el NO forman muchos complejos comparables aunque, como resultado de la presencia del electrón adicional, el NO forma además una clase (MNO angular) que no tiene análogos en el grupo de los carbonilos.

Grupos MNO terminales lineales. Ya se ha visto que el grupo CO reacciona con un átomo metálico que presenta un orbital σ vacío y un par de orbitales $d\pi$ llenos, de la manera que se muestra en la *figura 28-3,* para formar un agrupamiento MCO lineal con un enlace σ C $\rightarrow$ M y un grado significativo de enlace π M $\rightarrow$ C. El grupo NO participa en una reacción completamente análoga con un átomo metálico que puede considerarse que presenta, por lo menos de una manera formal, un orbital σ vacío y un par de orbitales $d\pi$ que contienen sólo tres electrones. La serie completa de cuatro electrones para las interacciones M$d\pi \rightarrow \pi^*$ (NO) se compone de tres electrones de M y uno del NO. De hecho, el NO aporta tres electrones a la configuración de enlace total, en las mismas circunstancias en que el CO contribuye sólo con dos. Así, y para propósitos de "contabilidad" formal de electrones, el ligando NO puede considerarse como donador de tres electrones, en el mismo sentido en que el ligando CO lo es de dos. Estos hechos conducen a las siguientes reglas generales de estequiometría, muy útiles, que pueden aplicarse sin asignar de manera específica la diferencia en el número de electrones a ningún orbital determinado (ej., σ o π):

1. Los compuestos isoelectrónicos de otro que contiene un agrupamiento $M(CO)_n$, son todos aquellos $M'(CO)_{n-1}(NO)$, $M''(CO)_{n-2}(NO)_2$, etc., en los que M′, M″, etc., tienen números atómicos que son 1, 2, . . ., etc., unidades menores que M. Algunos ejemplos son: $(\eta^5\text{-}C_5H_5)CuCO$, $(\eta^5\text{-}C_5H_5)NiNO$; $Ni(CO)_4$, $Co(CO)_3NO$, $Fe(CO)_2(NO)_2$, $Mn(CO)(NO)_3$; $Fe(CO)_5$, $Mn(CO)_4NO$.

2. Tres grupos CO pueden sustituirse por dos grupos NO. Algunos ejemplos de parejas de compuestos relacionados de este modo son:

$Fe(CO)_5$,	$Fe(CO)_2(NO)_2$
$Mn(CO)_4NO$,	$Mn(CO)(NO)_3$
$Co(CO)_3NO$,	$Co(NO)_3$

$$(OC)_3Fe(\mu\text{-}SEt)_2Fe(CO)_3 \qquad (ON)_2Fe(\mu\text{-}SEt)_2Fe(NO)_2$$

Los datos estructurales sugieren que en circunstancias comparables, los enlaces M-CO y M-NO son de fuerza aproximadamente igual; pero en sentido químico, los enlaces M-N parecen ser más fuertes, ya que las reacciones de sustitución realizadas en los compuestos mixtos nitrosil-carbonilo, dan como resultado típico el desplazamiento de CO con preferencia al de NO. Por ejemplo, el $Co(CO)_3NO$ reacciona con ligandos R_3P, X_3P, amina y RNC e invariablemente se forma el producto $Co(CO)_2(NO)L$.

Las frecuencias de la vibración NO en grupos MNO lineales, demuestran la idea del enlace π extendido de M a N, obteniéndose una población grande de los orbitales π^* del NO. El óxido nítrico tiene su electrón desapareado en un orbital π^*; la frecuencia de tensión NO es 1860 cm^{-1}. Las frecuencias observadas en el caso de grupos MNO lineales típicos pertenecientes a moléculas con carga pequeña o nula, están en el intervalo 1800 a 1900 cm^{-1}. Esto indica la presencia, aproximadamente, de un par de electrones que está compartido entre los orbitales $d\pi$ metálicos y π^* del NO.

Grupos MNO terminales angulares. Se conoce desde hace tiempo que el NO puede formar enlaces simples covalentes con grupos monovalentes como los halógenos y radicales alquílicos, produciendo las especies angulares

$$X{-}\dot{N}{=}\ddot{O}: \quad y \quad R{-}\dot{N}{=}\ddot{O}:$$

Los átomos metálicos con configuraciones electrónicas apropiadas y de manera similar, se pueden unir al NO capas de coordinación parcialmente llenas. Este tipo de complejo de NO se forma cuando el ion metálico coordinado de manera incompleta, L_nM, posea una configuración $t_{2g}6e_g$ y así estará preparado para formar un enlace σ sencillo más. Los ángulos M-N-O están dentro o próximos al intervalo 120 a 140° C. Los compuestos típicos son $Co(NH_3)_5NO\ Br_2$ e $IrCl_2(PPh_3)_2NO$.

Grupos NO puente. Son menos comunes que los grupos análogos CO, pero se conocen casos bien establecidos de puentes dobles y triples. Como ocurría en los carbonilos, las frecuencias NO puente son más bajas que las terminales.

Los grupos NO puente también pueden considerarse como donadores de tres electrones. Los que actúan como puentes dobles pueden representarse así

$$\dot{\text{N}}::\ddot{\text{O}}$$

donde el electrón adicional que se necesita para formar dos enlaces simples metal-nitrógeno lo proporciona uno de los átomos metálicos. La situación es formalmente análoga a la de los átomos de halógeno puente (página374).

28-15
Complejos donadores de ligandos del grupo V y del grupo VI

Los compuestos de fósforo, arsénico, antimonio y bismuto trivalentes y los de azufre y selenio divalentes pueden formar complejos con los metales de transición. Por supuesto, estos donadores son bases Lewis bastante fuertes y forman complejos con ácidos Lewis como los compuestos BR_3 en los que los orbitales *d* no están involucrados. Sin embargo, los átomos donadores tienen orbitales $d\pi$ vacíos y la retrorrecepción en estos orbitales es posible, como muestra la *figura 28-7.*

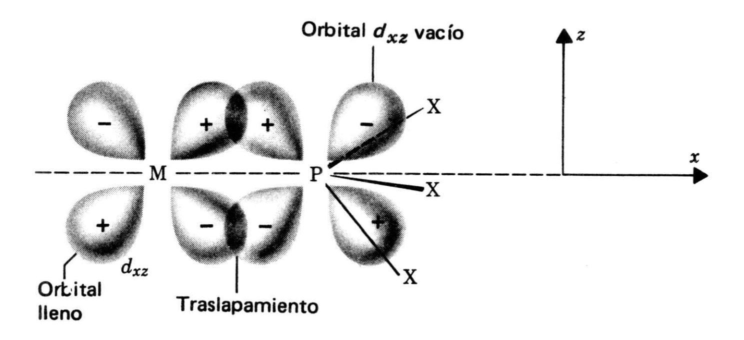


Figura 28-7 *Diagrama que muestra la retrodonación de enlace a partir de un orbital d metálico lleno a uno* 3*d vacío del fósforo en el ligando* PX_3, *tomando el eje internuclear como eje z. Un traslapamiento exactamente igual tiene lugar en el plano yz utilizando los orbitales* d_{yz}.

Basándose en los datos de infrarrojo, puede construirse una amplia serie de ligandos que comprende átomos donadores de los grupos V y VI, en el orden siguiente de acidez π decreciente:

$$CO \sim PF_3 > PCl_3 \sim AsCl_3 \sim SbCl_3 > PCl_2(OR) > PCl_2R > PCl(OR)_2$$
$$> PClR_2 \sim P(OR)_3 > PR_3 \sim AsR_3 \sim SbR_3 \sim SR_2$$

Merece notarse que la evidencia suministrada por los espectros ir y por espectroscopía de fotoelectrones, muestra que el PF_3 es tan bueno o mejor ácido π que el CO. Entonces, no es sorprendente que el PF_3 forme un extenso grupo de compuestos $M_x(PF_3)_y$, muchos de los cuales son análogos a los correspondientes $M_x(CO)_y$; y otros, como por ejemplo, $Pd(PF_3)_4$ y $Pt(PF_3)_4$, que no tienen realmente análogos estables de tipo carbonilo. Incluso se conocen aniones como $Co(PF_3)_4^-$ e hidruros como $HCo(PF_3)_4$.

Los restantes ligandos de los grupos V y VI son capaces de sustituir algunos grupos CO formando compuestos como $(R_3P)_3Mo(CO)_3$ o incluso $(R_3P)_4Mo(CO)_2$, pero raras veces se realiza la sustitución de todos los grupos CO debido a su acidez π inferior. No obstante, existen algunas moléculas estables, tales como $Ni(PCl_3)_4$ y $Cr(difos)_3$.

28-16
Complejos de cianuro

La formación de complejos cianurados está restringida casi por completo a los metales de transición del bloque *d* y sus vecinos más cercanos, Zn, Cd y Hg. Esto sugiere que el enlace π metal-CN es importante en la estabilidad de los complejos cianurados y existen diversos tipos de evidencias que apoyan esta suposición. Sin embargo, la tendencia receptora π del CN^- es mucho menor que la del CO, NO o RNC. Por supuesto, esto parece razonable debido a su carga negativa. El CN^- es un donador σ fuerte, de manera que no es necesario recurrir al retroenlace para explicar la estabilidad de sus complejos con metales en estados normales de oxidación (por ej., II y III). Sin embargo, debido a la similaridad formal del CN^- con el CO, NO y RNC, es conveniente analizar sus complejos en este capítulo.

La mayoría de los cianocomplejos poseen la fórmula general $[M^{n+}(CN)_x]^{(x-n)}$; y son aniónicos, como en los casos del $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$ y $[Mo(CN)_8]^{3-}$. También se conocen bien los complejos mixtos, en especial del tipo $[M(CN)_5X]^{n-}$, donde X puede ser H_2O, NH_3, CO, NO, H o halógeno.

Aunque puede esperarse la existencia de grupos cianuro de tipo puente, por analogía con los formados por el CO, no se ha comprobado ninguno de manera definitiva. Sin embargo, los puentes lineales M-CN-M son bien conocidos y tienen una importante función en las estructuras de muchos cianuros cristalinos y en cianocomplejos. Así, todos los compuestos AuCN, $Zn(CN)_2$ y $Cd(CN)_2$ son polímeros de cadenas indefinidas.

Pueden aislarse los ácidos anhidros libres correspondientes a muchos aniones cianuro, como por ejemplo, $H_3[Rh(CN)_6]$ y $H_4[Fe(CN)_6]$. Estos ácidos son diferentes a los de muchos otros iones complejos, como $[PtCl_6]^{2-}$ o $[BF_4]^-$, que no pueden aislarse, excepto en forma de sales de hidroxonio (H_3O^+). También se diferencian de los hidruros de carbonilos metálicos en que no contienen enlaces metalhidrógeno, sino que los átomos de hidrógeno se sitúan en enlaces de hidrógeno entre los aniones, es decir, de la forma MCN- - -H- - -NCM.

LIGANDOS CON SISTEMAS π EXTENDIDOS

28-17
Bipiridina y aminas similares

Los tres ligandos, bipiridina (bipy)(28-VII), 1,10-fenantrolina (fen) (28-VIII) y terpiridina (terpy) (28-IX), forman complejos con muchos átomos metálicos en un amplio intervalo de estados de oxidación. En el caso de iones metálicos en estados "normales" de oxidación, la interacción

28-VII   28-VIII   28-IX

de los orbitales metálicos $d\pi$ con los π^* del ligando es significativa, pero no excepcional. No obstante, estos ligandos pueden estabilizar átomos metálicos en bajos estados de oxidación formal. En esos complejos, se cree que existe una amplia ocupación de los orbitales π^* del ligando, de modo que con frecuencia puede considerarse que los complejos poseen ligandos L^-, de tipo radical aniónico.

Los complejos de iones de metales de transición en estados "normales" de oxidación se pueden obtener usualmente por reacciones convencionales y luego pueden reducirse con muchos reactivos como Na/Hg, Mg o BH_4^-. El método más general emplea el Li_2bipy:

$$MX_y + yLi_2bipy + n(bipy) \xrightarrow{THF} M(bipy)_n + yLiX + yLi(bipy)$$

Los complejos de metales de valencia baja invariablemente son coloreados, por lo general de forma intensa. Para los que contienen metales de transición, se cree que las bandas causantes de dichos colores son principalmente de transferencia de carga $d \rightarrow \pi^*$.

28-18
Ligandos 1,2-ditioleno

Los tipos básicos están comprendidos en la fórmula (28-X), aunque otros

R = H, alquilo C_6H_5, CF_3, CN
$n = 2; x = 0, -1, -2$
$n = 3; x = 0, -1, -2, -3$

28-X

R = alquilo
$n = 2; x = 0, -1, -2$

28-XI

28-XII

tipos diferentes de complejos como (28-XI) y (28-XII) estén indudablemente relacionados. Además, existen muchos complejos con ligandos mixtos en los que los ligandos 1,2-ditioleno se presentan junto con otros como NO, η^5-C_5H_5, olefinas, CN^-, O y otros. En todas las fórmulas y estructuras que se presentan aquí, las líneas que se dibujan entre átomos lo son a modo de guia, pero no indican necesariamente valencias u órdenes de enlace, puesto que la propiedad principal de estos sistemas es la falta de descripciones simples del enlace.

Estos compuestos y en especial los de tipos (28-X) y (28-XI) pueden prepararse por reacciones de síntesis, como las que se muestran en las ecuaciones siguientes:

$$NiCl_2 + Na_2{}^+[(NC)C(S)C(S)(CN)]^{2-}$$

$$\downarrow (C_2H_5)_4N^+$$

$$[(C_2H_5)_4N]^+\left[\left(\begin{array}{c} NC\diagdown C \diagup S \\ | \\ NC \diagup C \diagdown S \end{array}\right)_2 Ni\right]^{2-}$$

$$Ni(CO)_4 + 2(C_6H_5)_2C_2 + 4S \longrightarrow \left(\begin{array}{c} C_6H_5\diagdown C \diagup S \\ | \\ C_6H_5 \diagup C \diagdown S \end{array}\right)_2 Ni$$

$$\swarrow p\text{-}H_2NC_6H_4NH_2 \; / \; (C_2H_5)_4N^+$$

$$[(C_2H_5)_4N]^+\left[\left(\begin{array}{c} C_6H_5\diagdown C \diagup S \\ | \\ C_6H_5 \diagup C \diagdown S \end{array}\right)_2 Ni\right]^{-}$$

$$Ni(CO)_4 + 2 \begin{array}{c} F_3C \diagdown \\ C{-}S \\ \| \quad | \\ C{-}S \\ F_3C \diagup \end{array} \longrightarrow \left(\begin{array}{c} F_3C\diagdown C \diagup S \\ | \\ F_3C \diagup C \diagdown S \end{array}\right)_2 Ni$$

$$\downarrow \text{espontáneamente en acetona} + (C_2H_5)_4N^+$$

$$[(C_2H_5)_4N]^+\left[\left(\begin{array}{c} F_3C\diagdown C \diagup S \\ | \\ F_3C \diagup C \diagdown S \end{array}\right)_2 Ni\right]^{-}$$

$$\downarrow p\text{-}H_2NC_6H_4NH_2 + (C_2H_5)_4N^+$$

$$[(C_2H_5)_4N]_2 \left[\left(\begin{array}{c} F_3C-C-S \\ | \\ F_3C-C-S \end{array} \right)_2 Ni \right]$$

La característica más interesante de los complejos de 1,2-ditioleno es su capacidad, superior y rara vez igualada por los complejos restantes, para sufrir reacciones redox. Algunos ejemplos son:

$$Ni[S_2C_2(CN)_2]_2 \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftharpoons}} Ni[S_2C_2(CN)_2]_2^- \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftharpoons}} Ni[S_2C_2CN)_2]_2^{2-}$$

$$[CoL_2]_2^0 \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftharpoons}} [CoL_2]_2^{1-} \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftharpoons}} [CoL_2]_2^{2-} \underset{-2e}{\overset{+2e}{\rightleftharpoons}} 2[CoL_2]^{2-}$$
$$[L = S_2C_2(CF_3)_2]$$

$$[CrL_3]^0 \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftharpoons}} [CrL_3]^{1-} \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftharpoons}} [CrL_3]^{2-} \underset{-e}{\overset{+e}{\rightleftharpoons}} [CrL_3]^{3-}$$
$$[L = S_2C_2(CN)_2]$$

Las estructuras electrónicas de los complejos de 1,2-ditioleno han dado lugar a una gran controversia. El sistema de tipo anillo implicado, puede escribirse de dos formas extremas, (28-XIII) y (28-XIV); el número de oxidación formal del metal se diferencia en dos unidades de uno a otro caso. El problema en términos de OM radica en la manera en que se

28-XIII

28-XIV

deslocalizan los electrones de los oruitales *d* del metal sobre el ligando. Indudablemente tiene lugar una considerable deslocalización que explica la capacidad de estos complejos para existir con tan grandes poblaciones electrónicas.

Cuestionario

A

1. Nombrar algunos ácidos π y establecer para cada uno la naturaleza de sus orbitales receptores.
2. Escribir las fórmulas de los carbonilos metálicos mononucleares formados por el V, Cr, Fe y Ni. ¿Cuáles satisfacen el formalismo de gas noble?
3. ¿Por qué los carbonilos más simples de los metales Mn, Tc, Re y Co, Rh e Ir son grupos polinucleares?
4. Explicar con los diagramas necesarios de orbitales, el modo en que el CO,

cuyas propiedades donadoras frente a receptores simples como el BF_3 son mínimos, puede formar enlaces fuertes con los átomos de metales de transición.

5. ¿De qué maneras puede unirse el CO a un átomo metálico?
6. Analizar y explicar la tendencia de las frecuencias de tensión CO en la serie $V(CO)_6^-$, $Cr(CO)_6$, $Mn(CO)_6^+$.
7. Dibujar las estructuras de los compuestos $Fe_2(CO)_9$, $Ru_3(CO)_{12}$ y $Rh_4(CO)_{12}$.
8. ¿Cuáles son los dos únicos metales que reaccionan directamente con el CO en condiciones apropiadas para la síntesis práctica?
9. ¿Cuál es el tipo general de reacción que se utiliza para preparar carbonilos metálicos? Establecer los reactivos y condiciones principales, la función de cada uno y algunos ejemplos
10. ¿Cómo se obtienen los compuestos siguientes y cuáles son sus características principales?

a) $Fe(CO)_5$	a partir de hierro en polvo
b) $Co_2(CO)_8$	a partir de sulfato de cobalto hidratado
c) $Cr(CO)_6$	a partir de cloruro crómico hidratado
d) $Mn_2(CO)_{10}$	a partir de cloruro manganoso hidratado
e) $Fe_3(CO)_{12}$	a partir de $Fe(CO)_5$

11. Explicar por qué el $Mopy_2(CO)_4$ tiene dos formas, una de las cuales presenta una banda única de tensión CO en el espectro de infrarrojo y la otra, cuatro.
12. Escribir las fórmulas de algunos iones carbonilato e hidruros de carbonilo sencillos ¿Cumplen estos compuestos el formalismo del gas noble?
13. En un complejo de carbonilo con un grupo OC-M-CO lineal, ¿cómo varía la frecuencia de tensión CO cuando
    a) se sustituye un CO por trietilamina
    b) se añade una carga positiva al complejo
    c) se añade al complejo una carga negativa?

14. ¿Cómo se relaciona el N_2 con el CO? Los complejos de N_2 ¿son más o menos estables que los complejos CO? ¿Cuál fue el primer complejo de N_2 que se descubrió y cuándo se obtuvo?
15. Describir el enlace del NO a un metal en el caso en que la cadena M-N-O sea esencialmente lineal; compararlo específicamente con el enlace análogo M-C-O en términos del número de electrones implicado.
16. Además del enlace M-N-O lineal ¿cuáles son las otras tres clases que existen?
17. Explicar por qué el óxido nítrico puede considerarse como un ligando donador de tres electrones. ¿Cabría esperar que las estequiometrías de los compuestos formados con los ligandos quelatantes siguientes fuesen similares a las formadas por el NO?

O, C—CH_3, ·O CH_2, CH, CH_2 CH_2, ←:$N(CH_3)_2$

¿Habría algunas diferencias en la oxidación formal del metal en los casos, por ejemplo, de los compuestos $Mn(CO)_4NO$ y $Mn(CO)_4\ CH_2N(CH_3)_2$?

18. Explicar cómo pueden unirse a un metal las fosfinas de arilo o trialquilo.
19. ¿Qué ligando PX_3 es más similar en su capacidad de enlace al CO? ¿Por qué lo es ese ligando en vez de otro?
20. Analizar las analogías y diferencias entre los ligandos CN^- y CO.
21. ¿Por qué los complejos de ditioleno como $[Ni\{S_2C_2(CN)_2\}_2]^{0,-1,-2}$ son capaces de existir en una serie completa de estados de oxidación mientras retienen esencialmente una estructura constante?
22. Comentar las diferencias en los potenciales redox Fe^{II}-Fe^{III}

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e = [Fe(CN)_6]^{4-} \qquad E^\circ = 0.36V$$
$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + e = [Fe(H_2O)_6]^{2+} \qquad E^\circ = 0.77V$$
$$[Fe\ phen_3]^{3+} + e = [Fe\ en_3]^{3+} \qquad E^\circ = 1.12V$$

B

1. Con objeto de tener un carbonilo de vanadio que satisfaga el formalismo del gas noble ¿cuál sería la fórmula más simple? ¿Por qué causa no puede ocurrir esto?
2. Se sabe que en el $Mn_2(CO)_{10}$, los grupos carbonilo se trasladan velozmente desde un átomo de manganeso hasta el otro. Basándose en lo que se estudió en las secciones 28-3 y 28-4, sugerir un intermedio probable para este proceso.
3. ¿Sería probable que los carbonilos de los lantánidos fueran estables? Cualquiera que sea la respuesta, explicar el por qué.
4. Escribir estructuras puente y no puente para los compuestos $Mn_2(CO)_{10}$ y $Co_2(CO)_8$. El primero presenta bandas de tensión CO únicamente en el intervalo 2044-1980 cm^{-1}, mientras que el último las tiene entre 2071 y 2022 cm^{-1} y presenta dos más a 1860 y 1858 cm^{-1}. ¿Qué estructura sería la correcta en cada caso?
5. ¿Cuáles son las fórmulas de los carbonilos metálicos que son isoelectrónicos con el $Cr(NO)_4$, $Mn(CO)(NO)_3$, $Mn(CO)_3NO$, $Co(NO)_3$ y $Fe(CO)_2(NO)_2$?
6. Escribir las ecuaciones ajustadas de las reacciones siguientes:

a) $Mn_2(CO)_{10}$	se calienta con I_2,
b) $MO(CO)_6$	se trata a reflujo con KI en tetrahidrofurano,
c) $Fe(CO)_5$	se agita fuertemente con una solución acuosa de KOH,
d) $Ni(CO)_4$	se trata con PCl_3,
e) $Co_2(CO)_8$	se trata con NO en petróleo.

7. ¿Cuál es la diferencia entre un ligando ácido π como el RNC y otro como el C_2H_4 que forma complejos π?
8. En un grupo lineal R_3P-M-Co ¿cómo cambiaría la frecuencia CO cuando

$$R = F,\ CH_3,\ C_6H_5,\ -C_6H_4-CH_3,\ -C_6H_4-F?$$

9. ¿Por qué el pK_2 del $H_2Fe(CO)_4$ es más pequeño que el pK_1 en 9 unidades? ¿Qué quiere decir esto?

10. Arreglar los ligandos siguientes en orden decreciente de acidez π:

CH_3CN, $(C_2H_5)_2O$, PCl_3, $As(C_6H_5)_3$, CH_3NC, Et_3N.

Capítulo 28
Guía de estudio

Lecturas complementarias

Abel, E. W., y Stone, F. G. A., "The Chemistry of Transition-metal Carbonyls: Structural Considerations", *Quart. Rev., 23,* 325 (1969).

Abel, E. W., y Stone, F. F. G., "The Chemistry of Transition-metal Carbonyls: Synthesis and Reactivity", *Quart. Rev., 24,* 498 (1970).

Allen, A. D., "Complexes of Dinitrogen", *Chem. Rev., 73,* 11 (1973).

Calderazzo, F., Ercoli, R., y Natta, G., "Metal Carbonyls: Preparation, Structure and Properties" en *Organic Syntheses via Metal Carbonyls,* I. Wender y P. Pino, eds., Interscience-Wiley, 1968.

Eisenberg, R., "Structural Systematics of 1,1- y 1,2-Dithiolato Chelates", *Prog. Inorg. Chem., 12,* 295 (1970).

Enemark, J H. y Feltham, R. D., "Nitric Oxide Complexes", *Coord. Chem. Rev., 13,* 339 (1974)

Malatesta, L., y Cenini, S., *Zerovalent Complexes of Metals,* Academic Press, 1974.

McAuliffe, C. A., ed., *Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony Ligands,* MacMillan, 1973.

29

compuestos organometálicos

Parte 1
METALES DE NO TRANSICION

29-1
Examen general de los diversos tipos

Los compuestos organometálicos son aquellos en que los átomos de *carbono* de grupos organicos están unidos a átomos metálicos. Por ejemplo, no se considera que un alcóxido como el $(C_3H_7O)_4Ti$ es un compuesto organometálico, ya que el grupo orgánico está unido al Ti por el oxígeno, mientras que el $C_6H_5Ti(OC_3H_7)_3$ sí lo es, ya que en él existe el enlace metal carbono. El término organometálico por lo general se define con bastante vaguedad, y compuestos de elementos como el boro, fósforo y silicio que son muy poco o en absoluto no metálicos, se incluyen en esta categoría. En primer lugar, se harán algunos comentarios generales sobre los diversos tipos de compuestos.

1. *Compuestos iónicos de metales electropositivos.* Los compuestos orgánicos de metales muy electropositivos en general son iónicos, insolubles en disolventes de tipo hidrocarburo y muy reactivos con el aire, agua y compuestos similares. La estabilidad y reactividad de los compuestos iónicos la determina, en parte, la estabilidad del carbanión. Los compuestos que contienen aniones inestables (por ej., $C_nH_{2n+1}^-$) en general son muy reactivos y con frecuencia inestables y difíciles de aislar. Las sales metálicas de los carbaniones, cuya estabilidad está exaltada por la deslocalización de la densidad electrónica, son más estables aunque todavía bastante reactivas: por ejemplo, $(C_6H_5)_3C^-N_a^+$ y $(C_5H_5^-)_2\ Ca^{2+}$.

2. *Compuestos con enlace σ.* Compuestos organometálicos en los que el residuo orgánico está unido al átomo metálico por un enlace covalente normal de 2 electrones (aunque en algunos casos con bastante carácter iónico) se forma por casi todos los metales de electropositividad más baja y, por supuesto, por los elementos no metálicos. En estos casos se aplican las reglas normales de valencia, y se produce la sustitución parcial de haluros, hidróxidos, etc., por grupos orgánicos, como ocurre por ejemplo en el $(CH_3)_3SnCl$, $(CH_3)SnCl_3$, etc. En la mayoría de estos compuestos, el

enlace es esencialmente covalente y sus propiedades son de tipo orgánico, aunque existen muchas diferencias entre ésta y la del carbono debido a los factores siguientes: *a*) se pueden utilizar orbitales *d* de capas superiores, por ejemplo en el caso de los compuestos SiR_4, lo que no es factible en los CR_4; *b*) la capacidad donadora de los alquilos o arilos con pares solitarios, como en el PEt_3, SMe_3, etc., *c*) acidez Lewis debida a la existencia de capas de valencia incompletas, como en el BR_3, o a una insaturación coordinativa, como en el ZnR2; *d*) efectos de las diferencias de electronegatividad entre los enlaces M-C y C-C.

Los metales de transición pueden formar alquilos o arilos simples que normalmente son menos estables que los de elementos de los grupos principales, por las razones que se analizarán después (sección 29-11). Existen numerosos compuestos en los que están presentes ligandos adicionales como CO o PR_3.

3. *Compuestos con enlace no típico.* En muchos compuestos organometálicos existe un tipo de enlace metal carbono que no puede explicarse en términos de enlace iónico o por un par de electrones σ. En una clase se incluyen los alquilos de Li, Be y Al que poseen grupos alquilos *puente.* Por lo tanto, existe deficiencia electrónica como en los hidruros de boro y el enlace es de naturaleza policéntrica similar al de estos últimos. Una segunda clase mucho más amplia comprende los compuestos de metales de transición con alquenos, alquinos, benceno y otros sistemas de tipo anillo como el $C_5H_5^-$.

Se considerarán en primer lugar los compuestos orgánicos de los elementos de los grupos principales, incluyendo los que poseen enlace no típico, y luego se volverá a los compuestos de metales de transición.

29-2
Métodos de síntesis

Existen muchos modos de producir enlaces metal carbono que son útiles para los casos de metales de transición y de no transición. Algunos de los más importantes son los siguientes:

1. *Reacciones directas de los metales.* La síntesis más antigua, realizada en 1845 por el químico inglés Frankland, consistió en hacer reaccionar Zn con un haluro de alquilo. En realidad, Frankland intentaba sintetizar radicales alquílicos y su descubrimiento tuvo un papel decisivo en el desarrollo de los conceptos modernos sobre enlaces químicos. Sin embargo fue mucho más útil el descubrimiento realizado por el químico francés Grignard, de lo que ahora conocemos como reactivos de Grignard por interacción del magnesio con haluros de alquilo o arilo en éter:

$$Mg + CH_3I \xrightarrow{\text{éter}} CH_3MgI$$

Interacciones directas de haluros alquílicos o arílicos ocurren también con Li, Na, K, Hg, Ca, Zn y Cd.

2. *Utilización de agentes de alquilación.* Los compuestos anteriores pueden utilizarse para la obtención de otros compuestos organometálicos. Los reactivos más importantes y que se usan más son los de Grignard y de litio. También se utilizan como agentes útiles de alquilación los alquilos de aluminio y mercurio y ciertos derivados del sodio, en especial el Na^+ $C_5H_5^-$.

La mayoría de los haluros de metales y no metales o de los derivados de haluros pueden sufrir alquilaciones en éteres o en disolventes de tipo hidrocarburo, por ejemplo,

$$PCl_3 + 3C_6H_5MgCl = P(C_6H_5)_3 + 3MgCl_2$$

$$VOCl_3 + 3(CH_3)_3SiCH_2MgCl = VO(CH_2SiMe_3)_3 + 3MgCl_2$$

$$PtCl_2(PEt_3)_2 + CH_3MgCl = PtCl(CH_3)(PEt_2)_2 + MgCl_2$$

3. *Interacción de hidruros metálicos o no metálicos con alquenos o alquinos.* Uno de los mejores ejemplos para los no metales y que encuentra gran aplicación en la síntesis, es la reacción de hidroboración (página 269)

$$\tfrac{1}{2}B_2H_6 + 3\ \gt C{=}C\lt \xrightarrow{\text{éter}} B\left(-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\right)_3$$

Esas reacciones en el caso de metales de transición y de hidruros complejos son de gran importancia ya que muchas reacciones catalíticas que implican metales de transición (página 613) tienen como primera etapa la reacción

$$L_nMH + \gt C{=}C\lt = L_nM-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-$$

4. *Reacciones de adición oxidativa.* Las denominadas reacciones adox (sección 30-2) en las que los haluros alquílicos o arílicos se agregan a compuestos de metales de transición coordinativamente no saturados, producen enlaces metal-carbono; por ejemplo:

$$RhCl(PPh_3)_3 + CH_3I = RhClI(CH_3)(PPh_3)_2 + PPh_3$$

5. *Reacciones de inserción.* Ciertas reacciones de "inserción" (sección 30-3) pueden permitir asimismo la generación de enlaces, metal-carbono, como por ejemplo,

$$[(CN)_5Co{-}Co(CN)_5]^{4-} + HC{\equiv}CH = \left[(CN)_5Co{-}\overset{H}{C}{=}\underset{H}{C}{-}Co(CN)_5\right]^{4-}$$

$$SbCl_5 + 2HC{\equiv}CH = Cl_3Sb(CH{=}CHCl)_2$$

Las reacciones estudiadas en el apartado 3 anterior pueden considerarse también como "inserciones" en el enlace M-H.

29-3
Alquilos y arilos de litio

Una de las aplicaciones principales del litio metálico en la industria y en el laboratorio radica en la preparación de organocompuestos de litio que tienen reacciones que recuerdan en general a las de los reactivos de Grignard, aunque aquéllos son normalmente compuestos más reactivos. Se preparan por interacción directa del haluro orgánico, usualmente el cloruro (ecuación 29-1), en benceno o petróleo; también pueden utilizarse éteres pero éstos reaccionan lentamente con los compuestos de litio. Pueden emplearse también intercambios metal-hidrógeno (ecuación 29-2), metal-halógeno (ecuación 29-3) y metal-metal (ecuación 29-4):

$$C_2H_5Cl + 2Li = C_2H_5Li + LiCl \qquad (29\text{-}1)$$

$$n\text{-}C_4H_9Li + (C_5H_5)Fe(C_5H_5) = (C_5H_4Li)Fe(C_5H_5) + n\text{-}C_4H_{10} \qquad (29\text{-}2)$$

$$n\text{-}C_4H_9Li + \text{3-Br-}C_5H_4N = \text{3-Li-}C_5H_4N + n\text{-}C_4H_9Br \qquad (29\text{-}3)$$

$$2Li + R_2Hg = 2RLi + Hg \qquad (29\text{-}4)$$

Para esas reacciones por lo general se emplea el litio *n*-butilo en hexano, benceno o éteres. El litio metilo se prepara también por intercambio mediante interacción de $n\text{-}C_4H_9Li$ y CH_3I en hexano a bajas temperaturas, de donde precipita como cristales blancos insolubles.

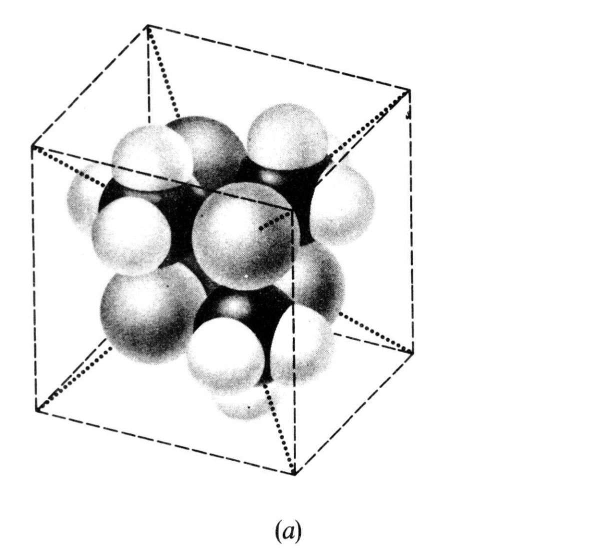
Los organocompuestos de litio reaccionan con rapidez con oxígeno, y normalmente se inflaman en el aire de manera espontánea; también reaccionan del mismo modo con agua líquida y con vapor de agua. No obstante, el bromuro y el ioduro de litio forman complejos sólidos de estequiometría $RLi(LiX)_{1\text{-}6}$ con los alquilos, que son estables al aire.

Los organocompuestos de litio se encuentran entre los pocos compuestos de metales alcalinos que poseen propiedades típicas de sustancias covalentes: solubilidad en hidrocarburos u otros líquidos no polares y gran volatilidad. En general son líquidos o sólidos de bajo punto de fusión. Una característica importante de los alquilos en estado cristalino y en disolución es la asociación molecular. Así, en el litio-metilo (*figura 29-1*), los átomos de Li se sitúan en los vértices de un tetraedro con los grupos alquílicos centrados sobre los planos faciales. El grupo CH_3 se encuentra simétricamente unido a tres átomos de Li; este enlace alquílico de tipo puente es de naturaleza policéntrica con deficiencia electrónica (página 89). La formación de agregados se debe principalmente a las interacciones de enlace Li-C-Li en lugar de las Li-Li.

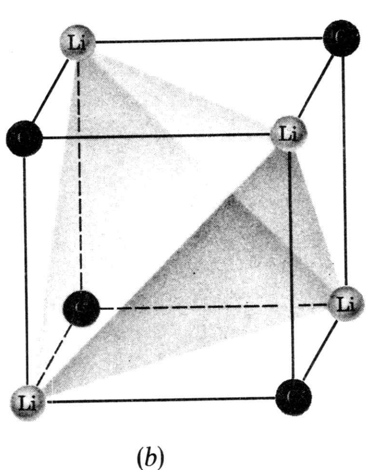
La naturaleza de las especies poliméricas en disolución depende del disolvente, de la naturaleza estérica de los radicales orgánicos y de la temperatura. En un medio de tipo hidrocarburo, los compuestos MeLi, EtLi, *n*-PrLi y algunos otros, son hexámeros, pero el *ter*-buti-litio, que probablemente resulta demasiado voluminoso, es sólo tetrámero. En éteres o aminas se forman tetrámeros solvatados. No se conocen agregados más pequeños que los tetrámeros.

No obstante, cuando se utilizan aminas diterciarias quelatantes, en especial tetrametiletilendiamina (TMED), $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$, se obtienen complejos monómeros alquílicos de litio comparativamente estables. Los alquilos y arilos también forman complejos con otros alquilos metálicos como los de Mg, Cd y Zn. Por ejemplo,

$$2LiC_6H_5 + Mg(C_6H_5)_2 = Li_2[Mg(C_6H_5)_4]$$



(*a*)



(*b*)

Figura 29-1 *Estructura del* $(CH_3Li)_4$ *(a) mostrando la unidad tetraédrica* Li_4 *con los grupos* CH_3 *situados simétricamente por encima de cada cara del tetraedro. (Adaptada de E. Weiss y E. A. C. Lucken,* J. Organometallic Chem., *1964, 2, 197). Puede considerarse asimismo que esta estructura se deriva de la cúbica (b).*

No resulta sorprendente que haya grandes variaciones en las reactividades comparativas de los alquilos de Li, dependiendo de las diferencias en el grado de agregación y en las interacciones de par iónico. Un ejemplo es el litio bencilo, que es monómero en tetrahidrofurano y reacciona con un sustrato determinado 10^4 veces más rápidamente que el litio-metilo. Los complejos monómeros de TMED mencionados antes también son mucho más reactivos que los correspondientes agregados alquílicos. Los alquilos de litio pueden introducir varios átomos de litio en acetilenos, acetonitrilo y otros compuestos; así, el $CH_3C \equiv CH$ produce Li_4C_3 que puede considerarse como derivado del C_3^{4-}.

Las reacciones de los alquilos de litio se consideran en general como de naturaleza carbaniónica. Estos compuestos se usan mucho como catalizadores estereoespecíficos para la polimerización de alquenos, en especial de isopropeno, que produce hasta un 90% de 1,4-*cis*-poliisopropeno; asimismo, se han estudiado muchas otras reacciones con alquenos. Una vez más, los complejos de TMED resultan especialmente activos: no sólo se emplean para polimerizar etileno sino incluso metalatos de benceno y compuestos aromáticos, y pueden reaccionar con hidrógeno a 1 atm formando LiH y alcano.

29-4
Organocompuestos de sodio y potasio

Todos estos compuestos son esencialmente iónicos y prácticamente insolubles en los hidrocarburos; son extraordinariamente reactivos, sensibles al aire y se hidrolizan vigorosamente en agua.

Los más importantes son los compuestos de sodio que se obtienen a partir de hidrocarburos como el ciclopentadieno, indeno, acetilenos y otros. Se preparan por interacción con sodio metálico o sodio disperso en tetrahidrofurano o dimetilformamida:

$$2C_5H_6 + 2Na \longrightarrow 2C_5H_5^-Na^+ + H_2$$

$$RC{\equiv}CH + Na \longrightarrow RC{\equiv}C^-Na^+ + \tfrac{1}{2}H_2$$

29-5
Magnesio

Los organocompuestos de Ca, Sr y Ba no se utilizan por ser muy iónicos y reactivos, pero los de magnesio son probablemente los compuestos organometálicos que más se emplean; en efecto, se usan mucho en química orgánica y en la síntesis de compuestos alquílicos y arílicos de otros elementos. Los tipos principales son los RMgX (reactivos de Grignard) y MgR_2. Los primeros se obtienen por reacción directa del metal con un haluro orgánico RX en un disolvente apropiado, generalmente un éter, como el dietiléter o el tetrahidrofurano. Normalmente, la reacción es más

rápida con ioduros RI, y puede utilizarse el iodo como iniciador. En la mayor parte de los casos, los reactivos RMgX se emplean *in situ.* Las especies MgR_2 se obtienen mejor por la reacción en medio seco

$$HgR_2 + Mg(\text{exceso}) \longrightarrow Hg + MgR_2$$

El dialquilo o diarilo se extrae luego con un disolvente orgánico. Los dos tipos, RMgX en forma de solvatos, y R_2Mg son reactivos, sensibles a la oxidación en el aire y a la hidrólisis en el agua.

La naturaleza de los reactivos de Grignard *en disolución* es complicada y depende de la de los grupos alquilo y haluro y de la naturaleza del disolvente, concentración y temperatura. En general, los equilibrios implicados son del tipo:

$$RMg(\mu\text{-}X)_2MgR \rightleftharpoons 2RMgX \rightleftharpoons R_2Mg + MgX_2$$

$$R_2Mg + MgX_2 \rightleftharpoons R_2Mg(\mu\text{-}X)_2Mg$$

Se produce la solvatación (no se muestra); y la asociación se lleva a cabo esencialmente por puentes haluros en lugar de carbono, con excepción de los compuestos metilados en los que puede ocurrir la formación de puentes mediante grupos CH_3.

En soluciones diluidas y en disolventes más fuertemente donadores predominan normalmente las especies monómeras, pero en dietiléter a concentraciones mayores de O, 1 *M,* la asociación produce polímeros cíclicos o lineales. En el caso de reactivos de Grignard en estado cristalino se han encontrado estructuras tanto de RMgX·*n*S, donde *n* es el número de moléculas de disolvente, S, que depende de la naturaleza de R, como del tipo $R(S)Mg(\mu\text{-}X)_2Mg(S)R$. En general, el átomo de Mg se encuentra coordinado tetraédricamente.

Los compuestos de *zinc* y de *cadmio* son similares a los de magnesio, pero se diferencian en sus reactividades. Los alquilos inferiores de zinc son líquidos que se inflaman espontáneamente en el aire y reaccionan vigorosamente en el agua.

29-6 Mercurio

Se conoce un gran número de organocompuestos de mercurio, algunos de

los cuales poseen propiedades útiles desde el punto de vista fisiológico. Los tipos de compuestos de esta clase son RHgX y R_2Hg. Por lo común se obtienen por reacción de $HgCl_2$ y RMgX, pero enlaces Hg-C pueden obtenerse también de otras maneras que se estudiarán a continuación.

Los *compuestos RHgX* son sólidos cristalinos. Cuando X forma enlaces covalentes con el mercurio, por ejemplo, Cl, Br, I, Cn, SCN u OH, el compuesto es una sustancia covalente no polar, más soluble en líquidos orgánicos que en el agua. Si X es SO_4^{2-} o NO_3^-, la sustancia es de tipo salino y probablemente bastante iónica, como por ejemplo, $RHG^+ NO_3^-$.

Los *dialquilos* o *diarilos* son líquidos no polares, volátiles, tóxicos e incoloros o sólidos de bajo punto de fusión. No les afecta ni el aire ni el agua, probablemente a causa de la baja polaridad del enlace Hg-C y a la pequeña afinidad del mercurio con el oxígeno. No obstante, son inestables térmica y fotoquímicamente, como cabe esperar de las pequeñas energías de enlace (50-200 $kJ\,mol^{-1}$). Los compuestos de mercurio se conservan en la oscuridad durante meses. Es probable que la descomposición se produzca por homólisis del enlace Hg-C y por reacciones de radicales libres.

Todas las moléculas RHgX y R_2Hg poseen enlaces lineales. La utilidad principal y más valiosa de los compuestos dialquílicos y diarílicos de mercurio radica en la preparación de otros organocompuestos mediante reacciones de *intercambio*. Por ejemplo

$$\frac{n}{2}R_2Hg + M \longrightarrow R_nM + \frac{n}{2}Hg$$

Esta reacción transcurre totalmente hacia la derecha con metales de los grupos del Li y Ca, y con el Zn, Al, Ga, Sn, Pb, Sb, Bi, Se y Te, pero con In, Tl y Cd se establecen equilibrios reversibles. Puede lograrse la alquilación parcial de haluros reactivos, por ejemplo

$$AsCl_3 + Et_2Hg \longrightarrow EtHgCl + EtAsCl_2$$

El mercurio que pasa al medio ambiente en estado metálico, como ocurre por ejemplo con el que se pierde en las celdas electrolíticas que se emplean en la producción de NaOH y Cl_2, o en forma de compuestos como los alquilos de mercurio que se utilizan en los preparados de semillas o en fungicidas. Son un verdadero peligro como resultado de la metilación biológica por la que se forman compuestos $(CH_3)_2Hg$ o CH_3Hg^+ muy tóxicos. En modelos de la vitamina B_{12} como las metilcobaloximas (capítulo 31) que poseen enlaces Co-CH_3 se produce la transferencia de CH_3 al ion Hg_2^+. Existen determinados microorganismos que pueden realizar la misma función empleando probablemente vías similares.

Mercuración y oxomercuración. La adición de sales mercúricas, en especial el acetato, trifluoroacetato o nitrato a compuestos no saturados, es una reacción importante para la formación de enlaces Hg-C, que también puede adaptarse a la síntesis de una amplia variedad de compuestos orgánicos.

La mercuración de compuestos aromáticos se produce del modo siguiente:

$$C_6H_6 + Hg(OCOCH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5HgOCOCH_3 + CH_3COOH$$

Las sales mercúricas reaccionan también con los alquenos en una reacción reversible

$$\gt C{=}C\lt + HgX_2 \rightleftharpoons -\overset{X}{\underset{|}{C}}-\underset{HgX}{C}- \qquad (29\text{-}5)$$

La reversibilidad se muestra fácilmente usando $Hg(OCOCF_3)_2$, ya que este compuesto es soluble en disolventes no polares; pueden medirse las constantes de equilibrio de la reacción (29-5). En la mayoría de los casos, las reacciones se verifican en medio alcohólico o en cualquier otro medio prótico, en los que se produce la reacción posterior con el disolvente. Dicha reacción se denomina entonces *oxomercuración*. Por ejemplo,

$$\gt C{=}C\lt + Hg(OCOCH_3)_2 + C_2H_5OH$$

$$\downarrow$$

$$-\overset{C_2H_5O}{C}-\underset{HgOCOCH_3}{C}- \qquad + CH_3COOH$$

La evidencia de que el HgX_2 se agrega a través del enlace doble es indirecta generalmente, y con frecuencia se obtiene por observación de los productos de hidrólisis, por ejemplo,

$$CH_2{=}CH_2 + Hg(NO_3)_2 \xrightarrow{OH^-} HOCH_2CH_2Hg^+ + 2NO_3^-$$

Se cree que en estas reacciones son productos intermedios los *iones mercurinio* de tipo (29-I) y (29-II). En medio FSO_3H-SbF_5-SO_2 a $-70°$ C, se han obtenido

29-I 29-II

iones mercurinio de vida larga mediante reacciones tales como

$$CH_3OCH_2CH_2HgCl \xrightarrow{H^+} CH_3OH_2^+ + CH_2CH_2Hg^{2+} + HCl$$

$$+ Hg(OCOCF_3)_2 \xrightarrow{H^+} Hg^{2+}$$

El tipo anterior de adición se ha empleado en la síntesis de alcoholes, éteres y aminas a partir de alquenos y otras sustancias no saturadas. Las adiciones de HgX_2 se efectúan en agua, alcoholes o acetonitrilo, respectivamente. El mercurio se separa del intermedio por reducción con borohidruro sódico. Un ejemplo es el siguiente

$$\xrightarrow[H_2O,\,THF]{Hg(OCOCH_3)_2} \quad HgOCOCH_3,\ OH \quad \xrightarrow{NaBH_4} \quad H,\ OH$$

29-7
Boro

Existe una química muy extensa de organocompuestos de boro.

Los *trialquilos* y *triarilos de boro* se preparan a partir de los haluros por reactivos de litio o de Grignard y por hidroboración. Los alquilos inferiores se inflaman en el aire, pero los arilos son estables. De manera semejante a otros compuestos BX_3, los alquilos de boro se comportan como ácidos Lewis formando aductos, como por ejemplo, $R_3B{\cdot}NR_3$. Además, cuando los haluros de boro se tratan con cuatro equivalentes de un agente de alquilación, los trialquilos o triarilos forman un anión BR_4^-. El compuesto más importante es el *tetrafenilborato sódico,* $Na[B(C_6H_5)_4]$, que es soluble en agua y estable en solución débilmente ácida; forma precipitados insolubles con cationes grandes como K^+, Rb^+ o Me_4N^+, que son apropiados para análisis gravimétrico. Se conocen también di- y mono-alquil-compuestos como R_2BX o RBX_2 en los que los que X puede ser un halógeno, OH, H, etc.

29-8 Aluminio

Los alquilos de Al son de gran importancia por su aplicación industrial como catalizadores para la polimerización del etileno y propileno (sección 30-9), utilizándose también ampliamente como agentes reductores y de alquilación de los complejos de metales de transición.

Los alquilos pueden prepararse por las reacciones siguientes:

$$2Al + 3R_2Hg \longrightarrow 2R_3Al \quad (\text{or } [R_3Al]_2) + 3Hg$$

$$RMgCl + AlCl_3 \longrightarrow RAlCl_2, \quad R_2AlCl, \quad R_3Al$$

Otros métodos más directos apropiados para usarlos a gran escala son

$$AlH_3 + 3C_nH_{2n} \longrightarrow Al(C_nH_{2n+1})_3$$

$$LiAlH_4 + 4C_nH_{2n} \longrightarrow Li[Al(C_nH_{2n+1})_4]$$

Aunque el $(AlH_3)_n$ no puede obtenerse por interacción directa del Al y el H_2, en presencia del alquilo de aluminio puede ocurrir no obstante la siguiente reacción para la formación del hidruro del dialquilo:

$$Al + \tfrac{3}{2}H_2 + 2AlR_3 \longrightarrow 3AlR_2H$$

Este hidruro puede reaccionar luego con olefinas:

$$AlR_2H + C_nH_{2n} \longrightarrow AlR_2(C_nH_{2n+1})$$

De este modo, puede utilizarse la interacción directa de Al, H_2 y olefina para formar los hidruros de dialquilo o los trialquilos.

Otros compuestos técnicamente importantes son los "sexquicloruros" como $Me_3Al_2Cl_3$ o $Et_3Al_2Cl_3$, que pueden prepararse por interacción directa de Al o aleación Mg-Al con el cloruro de alquilo.

Los alquilos inferiores de aluminio son líquidos reactivos, inflamables en el aire y que explotan en contacto con el agua. Los derivados restantes también son sensibles al aire y a la humedad aunque no todos reaccionen de manera espontánea. Ciertos alquilos de aluminio forman dímeros razonablemente estables. En la *figura 29-2a* se muestra la estructura del trimetilaluminio. El puente alquílico se forma por enlace multicentrado, es decir, enlaces de 3*c*-2*e*, Al-C-Al (página 92). Cada átomo de Al proporciona un orbital híbrido sp^3, de modo análogo a como lo hace también cada átomo de C. La situación de enlace se muestra en la *figura 29-2b*. Una descripción similar se considera correcta para explicar el enlace en el

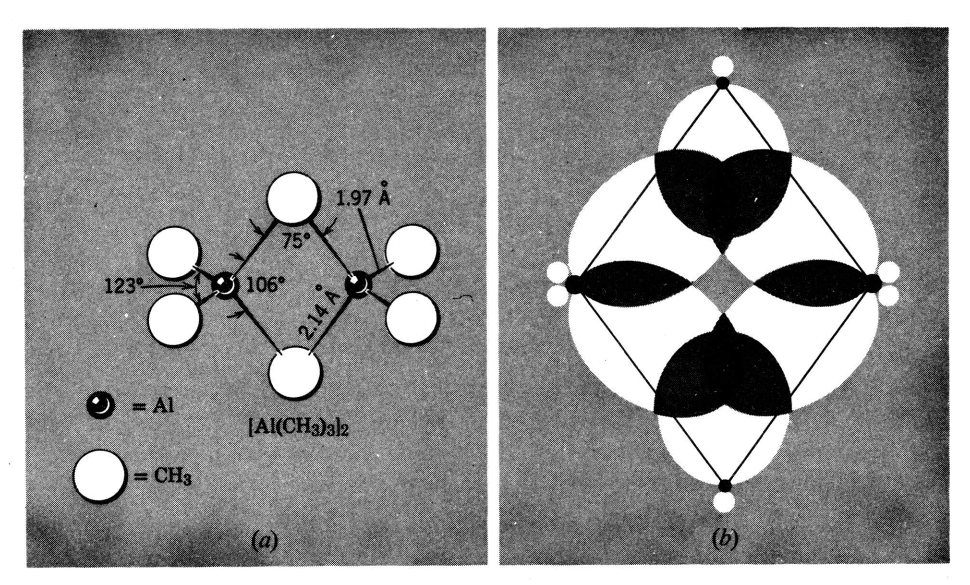


Figura 29-2 *(a) Estructura del* $Al_2(CH_3)_6$. *(b) Traslapamientos de orbitales en el enlace* Al-C.

compuesto $[Be(CH_3)_2]_n$, polímero lineal en el que cada átomo de Be se encuentra situado en el centro de un entorno tetraédrico.

No existe una explicación sencilla para el hecho de que los trialquilos de boro no se dimericen de un modo análogo, en especial porque los puentes de hidrógeno son muy importantes en los boranos (página 92). La instauración coordinativa de los alquilos de Al también significa que se comportan como ácidos Lewis formando aductos como los R_3AlNR_3 o especies aniónicas como Li $AlEt_4$. A este respecto todos los alquilos de los elementos de los grupos III y II coordinativamente no saturados son similares.

29-9
Silicio, Ge, Sn y Pb

Existe una química muy amplia de los elementos del grupo IV unidos al carbono. Algunos de los compuestos, en especial los polímeros silicio-oxígeno y los compuestos alquílicos de estaño y plomo, tienen importancia comercial; no se conocen aplicaciones de los compuestos de germanio.

Todos los compuestos conocidos son derivados esencialmente de estos elementos como tetravalentes. En estado divalente, los únicos compuestos bien establecidos con enlaces σ son los derivados trimetilsililmetílicos $M[CH(SiMe_3)_2]_2$. Otros compuestos de estaño que contienen aparentemente Sn^{II} son polímeros cíclicos o lineales de Sn^{IV}.

En general, los compuestos de los cuartro elementos pueden formu-

larse como $R_{4-n}MX_n$, siendo R un grupo alquilo o arilo y X igual a H, Cl, O, COR', OR', NR_2', SR', $Mn(CO)_5$, $W(CO)_3(\eta^5\text{-}C_5H_5)$, etc. Los elementos pueden incorporarse también en anillos heterocíclicos de diversos tipos.

Para una clase determinada de compuesto, aquellos con enlaces C-Si y C-Ge poseen una estabilidad térmica mayor y reactividad más pequeña que los que tienen enlaces al Sn y Pb. En forma similar, en compuestos concatenados, los enlaces Si-Si y Ge-Ge son más estables y menos reactivos que los Sn-Sn y Pb-Pb. Por ejemplo, el Si_2Me_6 es muy estable mientras que el Pb_2Me_6 se oscurece al aire y se descompone rápidamente en CCl_4, aunque es bastante estable en benceno.

Los enlaces de estos elementos con el carbono se forman usualmente por interacción de alquilos de Li, Hg o Al o compuestos RMgX con un haluro del grupo IV, pero existen métodos especiales de síntesis que se tratan más adelante.

Silicio. Los organocompuestos de Si y Ge poseen propiedades muy similares.

Las energías de enlace silicio-carbono son menores que las de los enlaces C-C pero todavía muy grandes y, están en la región 250 a 335 kJ mol^{-1}. En consecuencia, los tetraalquilos y arilos son bastante estables térmicamente; por ejemplo, el $Si(C_6H_5)_4$ hierve sin alterarse a 530° C.

La reactividad química de los enlaces Si-C generalmente es mayor que la de los C-C debido a *a*) la mayor polaridad del enlace $Si^{\delta+}\text{-}C^{\delta-}$, que permite un ataque nucleofílico sobre el Si y otro electrofílico sobre el C más fáciles que en los compuestos C-C, y *b*) las reacciones de desplazamiento en el silicio se facilitan por su capacidad para formar estados de transición 5-coordinados utilizando orbitales *d*.

Haluros alquílicos y arílicos de silicio. Son de importancia especial debido a sus reacciones de hidrólisis. Pueden obtenerse por procedimientos normales de Grignard a partir de $SiCl_4$ o, en el caso de derivados metílicos, por el *proceso Rochow,* en el que se pasa cloruro de metilo sobre silicio activado con cobre en caliente:

$$CH_3Cl + Si(Cu) \longrightarrow \cdot(CH_3)_nSiCl_{4-n}$$

Los haluros son líquidos que se hidrolizan fácilmente en el agua, empleándose por lo general un disolvente inerte. A veces pueden aislarse los intermedios de tipo silanol R_3SiOH, $R_2Si(OH)_2$ y $RSi(OH)_3$, pero los dioles y trioles condensan generalmente bajo las condiciones de la hidrólisis a *siloxanos,* que poseen enlaces Si-O-Si. La naturaleza exacta de los productos depende de las condiciones de la hidrólisis, pudiendo obtenerse polímeros lineales, cíclicos y de complicadas cadenas entrelazadas de pesos moleculares variables. Estas sustancias se denominan con frecuencia *siliconas;* los polímeros comerciales tienen usualmente R = CH_3, pero pueden incorporarse otros grupos para fines especiales.

La hidrólisis controlada de los haluros alquílicos en razones apropiadas puede producir productos de características físicas especiales. Los

polímeros pueden ser líquidos, gomas o sólidos y tienen en general una gran estabilidad térmica, gran capacidad dieléctrica y gran resistencia a la oxidación y al ataque químico.

Algunos ejemplos de siloxanos sencillos son el $Ph_3SiOSiPh_3$ y el trímero o tetrámero cíclico $(Et_2SiO)_3$(o $_4$); los polímeros lineales contienen cadenas $-SiR_2$-O-SiR_2-O– mientras que las láminas entrelazadas contienen la unidad básica

```
       R
       |
—O—Si—O—
       |
       O
       |
```

Estaño. Las causas de que en algunos casos los compuestos de estaño se diferencien de los de Si y Ge, se deben principalmente a la tendencia más acusada del Sn^{IV} a presentar números de coordinación superiores a cuatro y a la ionización para formar especies catiónicas.

Los *compuestos trialquílicos de estaño,* R_3SnX, se presentan siempre asociados en estado sólido mediante puentes aniónicos (29-III y 29-IV). La coordinación del átomo de estaño es muy parecido a la **bpt** con grupos planares $Sn(Me)_3$. El perclorato y otros compuestos se ionizan en medio acuoso, formando especies catiónicas, como por ejemplo $[Me_3Sn(H_2O)_2]^+$.

```
          O   O
 Me        \ /       Me
 |          Cl       |
—Sn—O      /  \     O—Sn—
 /  \                /  \
Me   Me            Me    Me
```

29-III

```
 Me   F  Me   F
  \ | /  \ | /  \
   Sn      Sn
  /  \    /  \
Me   Me  Me   Me
```

29-IV

Los *compuestos dialquílicos de estaño,* R_2SnX_2, muestran un comportamiento similar al de los trialquílicos. Así, el fluoruro Me_2SnF_2 es de nuevo polimérico con átomos F como puentes; no obstante, el Sn es octaédrico y el grupo Me-Sn-Me posee estructura lineal. El cloruro y el bromuro tienen, sin embargo, puntos de fusión bajos (90° C y 74° C) y son esencialmente compuestos moleculares. Los haluros forman también disoluciones conductoras en medio acuoso y el aquaión contiene el grupo lineal C-Sn-C, característico de las especies dialquílicas (por ej., las especies lineales Me_2Hg, Me_2Tl^+, Me_2Cd, Me_2Pb^{2+}) siendo probable la existencia de cuatro moléculas de agua que completen la coordinación octaédrica. El carácter lineal de estas especies parece ser consecuencia de la exaltación del carácter *s* de los orbitales enlazantes de los átomos metálicos. Los organo-*hidruros* de estaño son agentes reductores útiles en

química orgánica y pueden adicionarse a los alquenos mediante reacciones de radicales libres para formar otros organocompuestos de estaño.

Los organocompuestos de estaño poseen diversas aplicaciones en la fabricación de pinturas resistentes a la suciedad en la marina, fungicidas, protectores de la madera y como catalizadores en la fabricación de silicona y de resinas de tipo epóxido.

Plomo. Los compuestos más importantes son $(CH_3)_4Pb$ y $(C_2H)4$ Pb que se obtienen en grandes cantidades para usarlo como agentes antidetonantes de la gasolina. El incremento de plomo en el medio ambiente va en aumento como consecuencia de la combustión de gasolinas que contienen plomo, por lo que resulta bastante probable que dichos agentes dejen de usarse.

La síntesis comercial consiste en la interacción de una aleación sodio-plomo con CH_3Cl o C_2H_5Cl en autoclave a temperaturas comprendidas entre 87° C y 100° C; no se utiliza disolvente en el caso del C_2H_5Cl pero se emplea tolueno a altas temperaturas cuando se usa CH_3Cl. La reacción es complicada y no se conoce completamente, obteniéndose sólo una cuarta parte del plomo inicial en el producto deseado:

$$4NaPb + 4RCl \longrightarrow R_4Pb + 3Pb + 4NaCl$$

El reciclado de plomo que exige este proceso es una desventaja, por lo que se han desarrollado procedimientos electrolíticos.

Los alquilos inferiores son líquidos no polares muy tóxicos. El compuesto tetrametílico se descompone a unos 200° C y el de tetraetilo alrededor de los 110° C mediante procesos de radicales libres.

29-10
Fósforo, As, Sb y Bi

Se conoce una química muy extensa de los organocompuestos de estos elementos, en especial en los casos del fósforo y arsénico, que se desarrolló ampliamente debido a las propiedades fisiológicas de estos compuestos. Así, el descubrimiento por Ehrlich de uno de los primeros agentes quimioterapeúticos, el salvarsán, condujo a un amplio estudio de los compuestos arílicos de arsénico.

Los denominados compuestos "organofósforos" que poseen actividad anticolinesterasa y se utilizan mucho como insecticidas, *no* contienen enlaces P-C pero son derivados de P^V tales como fosfatos o tionatos. Por ejemplo, el paratión posee la fórmula $(EtO)_2P(S)(OC_6H_4NO_2)$.

La mayoría de los organoderivados verdaderos son compuestos que contienen sólo tres o cuatro enlaces al átomo central, aunque se conocen algunos compuestos R_5M. La síntesis más simple es la reacción

$$(O)MX_3 + 3RMgX \longrightarrow (O)MR_3 + 3MgX_2$$

La trimetilfosfina se inflama espontáneamente en el aire, pero los trialquilos superiores se oxidan más lentamente. Los compuestos R_3MO, que pueden obtenerse a partir de los oxohaluros por el procedimiento mostrado antes o por oxidación de los compuestos correspondientes R_3M, son todos muy estables. Las trialquil- o alquil-arilfosfinas son normalmente líquidos de olor desagradable. Las triarilfosfinas son sólidos blancos cristalinos razonablemente estables al aire. Las fosfinas terciarias, arsinas y estibinas son buenos ligandos ácidos π en todos los casos frente a metales de transición del grupo *d* (página 555). Los óxidos, R_3MO, forman también muchos complejos pero funcionan como donadores sencillos. Las trialquil- y triaril-fosfinas, -arsinas y -estibinas reaccionan generalmente con los haluros alquílicos y arílicos formando sales cuaternarias:

$$R_3M + R'X \longrightarrow [R_3R'M]^+X^-$$

Los iones tetrafenilfosfonio y -arsonio se utilizan para precipitar aniones grandes como ReO_4^-, ClO_4^- y aniones complejos de metales.

Mediante la reacción

$$PH_3 + 4HCHO + HCl(aq) = [P(CH_2OH)_4]^+Cl^-$$

se obtiene un compuesto importante de fosfonio, en forma de sólido blanco cristalino, soluble en agua que se utiliza en la prueba de fuego de los tejidos.

La trifenilfosfina, además de ser un ligando importante, se utiliza en la reacción de Wittig para la síntesis de olefinas. Esta reacción supone la formación de alquilidentrifenilfosforanos por acción del litio-butilo u otra base sobre el haluro cuaternario, por ejemplo,

$$[(C_6H_5)_3PCH_3]^+Br^- \xrightarrow{\eta\text{-litio-butilo}} (C_6H_5)_3P{=}CH_2$$

Este intermedio reacciona muy rápidamente con los aldehídos y cetonas formando compuestos "zwitteriónicos" (29-V) que eliminan óxidos de trifenilfosfina bajo condiciones suaves formando olefinas (29-VI):

$$(C_6H_5)_3P{=}CH_2 \xrightarrow{\text{Ciclohexanona}} C_6H_{10}(O^-)CH_2P^+(C_6H_5)_3 \quad \text{(29-V)}$$

$$\longrightarrow C_6H_{10}{=}CH_2 \text{ (29-VI)} + (C_6H_5)_3PO$$

29-V

29-VI

La alquilidenfosforanos tales como $Me_3P = CH_2$, $Et_3P = CH_2$, $Me_2EtP = CH_2$ y $Et_3P = CHMe$, son todos líquidos incoloros, estables durante largos periodos en atmósfera inerte.

PARTE II
METALES DE TRANSICION

Los alquilos y arilos de metales de transición que contienen enlace σ, son estables únicamente bajo circunstancias especiales. Las especies inestables o lábiles con enlaces σ al carbono son de gran importancia, en especial en reacciones catalíticas de alquenos y alcanos inducidas por metales de transición o complejos metálicos. Los enlaces σ metal de transición a carbono existen también en la naturaleza en los derivados de la vitamina B_{12} (sección 31-5).

Las características singulares de los orbitales *d* permiten la unión de los hidrocarburos no saturados y otras moléculas a los átomos metálicos. El enlace no es un enlace clásico y los complejos de estos metales con alquenos, alquinos, arenos y similares no tienen compuestos análogos en el resto de la química.

29-11
Enlaces σ metal de transición a carbono

Aunque el compuesto $[(CH_3)_3PtI]_4$, cuya estructura está basada en un cubo con átomos de Pt e I en vértices alternados, con cada átomo de Pt unido a tres grupos CH_3, se obtuvo en 1909 por Pope y Peachy, los intentos para la preparación de compuestos tales como el $(C_2H_5)_3Fe$ por reacciones entre reactivos de Grignard y haluros metálicos no han tenido éxito. Aunque existen evidencias de que los alquilos se encuentran presentes en disolución a bajas temperaturas, a temperatura ambiente ocurren reacciones complicadas de descomposición y acoplamiento.

Hace unos 20 años se encontró que con tal que se encontraran presentes ligandos tales como el grupo η^5-ciclopentadienilo que se describe después en este capítulo u otros de tipo ácido π (capítulo 28), podían aislarse alquilos de estos metales, un ejemplo de los cuales es el $CH_3Mn(CO)_5$. En la actualidad parece ser que la razón principal de la estabilidad de estos compuestos consiste en que las posiciones de coordinación necesarias para que tengan lugar las reacciones de descomposición están bloqueadas. La causa fundamental de la inestabilidad de la mayoría de los alquilos o arilos binarias radica en que se encuentran coordinativamente no saturados, existiendo vías fáciles para que ocurran descomposiciones termodinámicamente posibles. Dichas vías incluyen la homólisis del enlace M-C, que genera radicales libres, así como la transferencia de un átomo H desde el carbono al metal. Una reacción particularmente común supone la transferencia desde el carbono β de la cadena alquílica (ecuación 29-6)

$$M{-}CH_2{-}CH_2{-}R \rightleftharpoons \left[\begin{array}{l} H \\ | \quad\; CHR \\ M \leftarrow \| \\ \quad\;\; CH_2 \end{array}\right] \longrightarrow MH + CHR{=}CH_2 \qquad (29\text{-}6)$$

que da como resultado la eliminación de olefina y la formación de un enlace M-H. La reacción inversa, es decir, la formación de alquilos por adición de olefinas a los enlaces M-H (véase la página 613) es de gran importancia en las reacciones catalíticas que se estudian en el capítulo siguiente. Una vez que el hidrógeno se ha transferido al metal, puede ocurrir la formación de metal e hidrógeno o puede tener lugar la transferencia del hidrógeno al alqueno para formar el alcano. Así se ha demostrado que el alquilo de cobre, $(Bu_3P)CuCH_2C(Me)_2Ph$, se descompone mucho mediante un mecanismo de radicales libres, mientras que el alquilo similar, $(Bu_3P)CuCH_2CH_2CH_2CH_3$, lo hace sin la intervención de radicales por un proceso que implica la formación de un enlace Cu-H. La diferencia radica en que el último compuesto y no el primero, posee un átomo de hidrógeno sobre el segundo átomo de carbono β.

Existen muchos alquilos razonablemente estables desde el punto de vista térmico que no pueden sufrir la transferencia de hidruro β, reacción de eliminación de alqueno. Estos compuestos poseen grupos del tipo $-CH_2C_6H_5$, $-CH_2SiMe_3$, $-CH_2CMe_3$, $-CH_2\overset{+}{P}Me_3$ y norbornilo-1 (29-VII).

M

29-VII

Aunque es posible la transferencia de hidrógeno desde un átomo de carbono α para producir un intermedio de tipo carbeno-hidruro como primera etapa de la descomposición (ecuación 29-7)

$$M{-}CHRR' \longrightarrow \overset{\displaystyle H}{\overset{|}{M}}{=}CRR' \qquad (29\text{-}7)$$

resulta evidentemente menos favorable que la transferencia β, por lo que se observa raras veces. Compuestos metal-metilo, tales como $(CH_3)_4Cr$ o $[(CH_3)_3PtI]_4$ ya mencionados, son por consiguiente mucho más estables que los compuestos homólogos metal-etilo. Sin embargo, incluso el $Ti(CH_3)_4$ se dexcompone a unos $-80°C$, pero por adición de ligandos tales como la bipiridina, que conduce a la saturación coordinativa como en el $Ti(Bipy)(CH_3)_4$, tiene lugar un incremento muy grande en la estabilidad térmica. Esto muestra nuevamente la necesidad de disponer de posiciones de coordinación disponibles sobre el metal con objeto de permitir que puedan

ocurrir las reacciones de descomposición. Otro ejemplo sorprendente de este principio es que los complejos inertes a la sustitución (página 163) de Cr^{III}, Co^{III} y Rh^{III}, pueden contener enlaces M-C incluso cuando el H_2O o el NH_3 actúen como ligandos; un ejemplo es el compuesto $Rh(NH_3)_5C_2H_5{}^{2+}$. Revisten particular importancia los complejos de cobalto del tipo de la vitamina B_{12} y sus análogos sintéticos que se estudian en el capítulo 31. Un ejemplo es el complejo con la dimetilglioxima (29-VIII).

En la tabla 29-1 se dan algunos ejemplos representativos de los alquilos.

29-VIII

Tabla 29-1 *Algunos alquilos binarios de metales de transición*

Compuesto	*Propiedades*
$Ti(CH_2Ph)_4$	Cristales rojos; pf 70° C; tetraédrico
$VO(CH_2SiMe_3)_3$	Agujas amarillas; pf 75° C; posee enlace V = O
Cr-(1-norbornilo)₄	Cristales pardo rojizos; tetraédrico; paramagnético d^2
$Mo_2(CH_2SiMe_3)_6$	Láminas amarillas, d. 135° C; posee enlace triple Mo-Mo
$Re(CH_3)_6$	Cristales verdes; octaédrico; paramagnético d^1

29-12
Complejos de alqueno

Hacia 1830, Zeise, un farmacéutico danés, caracterizó compuestos con las estequiometrías $PtCl_2C_2H_4$ y $K[PtCl_3C_2H_4]$. Aunque éstos fueron los primeros derivados orgánicos de metales de transición que se prepararon, su verdadera naturaleza no se estableció completamente hasta alrededor de 1953.

El etileno y la mayoría de los alquenos restantes pueden unirse a los metales de transición formando una gran cantidad de complejos. En la *figura 29-3* se muestran las estructuras de dos de ellos. El hecho de que el plano de la olefina y el eje C = C sean perpendiculares a una de las direcciones de enlace esperadas desde el átomo metálico central, es de

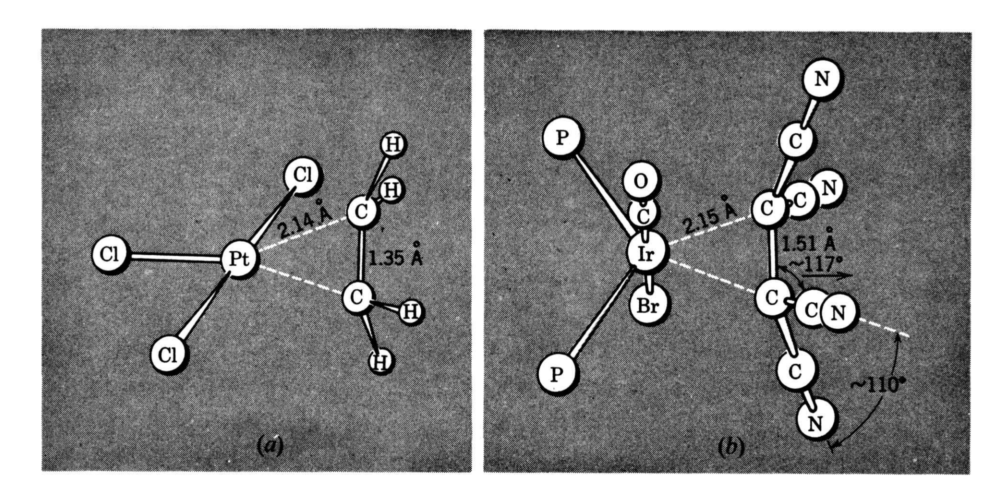


Figura 29-3 *Las estructuras de dos complejos de monoalqueno. (a) El anión* $[PtCl_3C_2H_4]^-$ *de la sal de Zeise. (b) La molécula* $(Ph_3P)_2(CO)BrIr[C_2(CN)_4]$, *en la que los grupos fenilo se omiten para mayor claridad.*

importancia fundamental. Además, la línea prevista de un orbital de enlace desde el átomo metálico alcanza al enlace C = C en su punto medio.

En la *figura 29-4* se muestra la descripción más útil del enlace en los complejos de alqueno. El enlace consta de dos componentes interdependientes: *a*) traslapamiento de la densidad electrónica π del alqueno con un orbital receptor de tipo σ del átomo metálico; y *b*) un "retroenlace" que procede del flujo de densidad electrónica desde un orbital d_{xz} metálico u otros orbitales híbridos *d*π-*p*π, llenos, al orbital *antienlazante* π^* de los átomos de carbono. En consecuencia, esto resulta similar a lo que se estudió para el enlace del CO y de otros ligandos ácidos π (capítulo 28) y supone la retención de un carácter apreciable de "doble enlace" en la olefina. Por supuesto, la donación de electrones enlazantes π al orbital σ

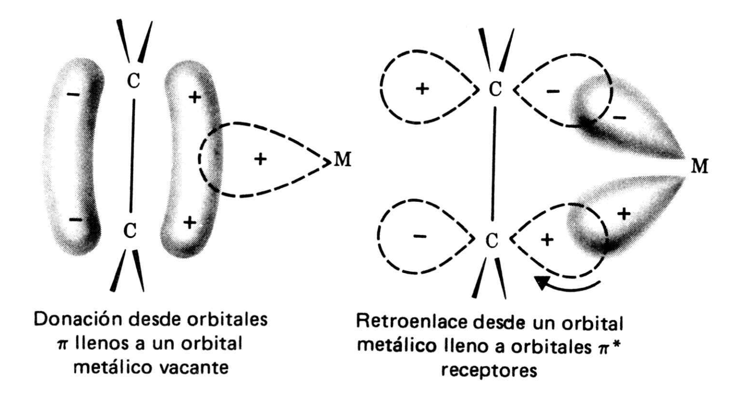


Figura 29-4 *Diagramas en los que se muestra una vista de los orbitales moleculares del enlace metal alqueno. La parte donadora del enlace se presenta a la izquierda y la parte relativa al retroenlace a la derecha.*

del átomo metálico y la introducción de electrones en el orbital antienlazante π^*, debilitan el enlace π de la olefina y en todos los casos, excepto en la sal aniónica de Zeise, existe un alargamiento significativo del enlace C-C de la olefina. Parece exitir alguna correlación entre dicho alargamiento y el poder de atraer electrones que poseen los sustituyentes de la olefina. Como ejemplo de esto, la *figura 29-3* muestra estructuras en las que el complejo $C_2(CN)_4$ posee un enlace C–C casi tan largo como uno sencillo normal.

En el caso extremo de una distancia C-C muy larga, el enlace podría formularse como un tipo de anillo metal-ciclopropano que implicaría dos enlaces M-C 2*c*-2*e* y un enlace sencillo C-C. Los ángulos de enlace a los dos átomos de carbono de la olefina que muestra la *figura 29-3b* concuerdan con lo que se dijo antes. Esta representación del enlace y la descripción por OM son complementarias, existiendo una gradación suave de una descripción a la otra.

Los alquenos con enlaces dobles no conjugados pueden formar uniones independientes al átomo metálico. Dos complejos representativos, de 1,5-ciclooctadieno y norbornadieno, son el (29-IX) y (29-X), respectivamente. En el complejo *trans, trans, trans*-ciclododecatrieno (29-XI), tres dobles enlaces no conjugados se coordinan al átomo metálico.

Cl Rh Rh Cl — Fe(CO)$_3$ — Ni

29-IX 29-X 29-XI

Cuando dos o más enlaces dobles *conjugados* se unen mediante enlace al átomo metálico, las interacciones llegan a ser más complejas, aunque cualitativamente están involucrados los dos tipos de componentes sinergicos básicos. El 1,3-butadieno es un caso importante que muestra que es una simplificación extrema el considerar este enlace como un conjunto sencillo de interacciones independientes metal-monoolefina.



Figura 29-5 *Dos representaciones formales extremas del enlace de un grupo 1,3-butadieno con un átomo metálico. La parte (a) supone la existencia de dos interacciones monoolefina-metal más o menos independientes, mientras que en la parte (b) se representan los enlaces σ a* C-1 *y* C-4 *acoplados con una interacción monoolefina-metal a* C-2 *y* CC-3.

En la *figura 29-5* se muestran dos representaciones formales del enlace de un grupo 1,3-butadieno al átomo metálico. El grado en que las estructuras individuales se aproximan a cualquiera de estos extremos puede juzgarse por las longitudes de los enlaces C-C. Un modelo corto-largo-corto es indicativo de *a*), mientras que uno largo-corto-largo es característico de *b*). En ningún caso se ha establecido un modelo pronunciado corto-largo-corto por lo que la variación real parece situarse entre una igualdad aproximada de las tres longitudes de enlace y el modelo largo-corto-largo.

Desde un punto de vista puramente *formal*, cada enlace doble de una olefina puede considerarse como un donador de 2 electrones. Si está implicada una poliolefina, el átomo metálico reacciona usualmente de modo que complete su coordinación normal. Por ejemplo, los dos compuestos $Mo(CO)_6$ y $Fe(CO)_5$ reaccionan con el ciclohepta-1,3,5-trieno para dar (29-XII) y (29-XIII), respectivamente. En (29-XIII) existe un enlace doble no coordinado.

$Cr(CO)_3$ $Fe(CO)_3$

29-XII 29-XIII

El ciclooctatetraeno, que pose cuatro enlaces dobles esencialmente no conjugados puede unirse de varias maneras que dependen del sistema metálico. Con el $PtCl_2$, emplea sus uniones olefínicas 1- y 5-, como en el esquema (29-XIV), y con el $Fe(CO)_3$, que tiene preferencia a unirse a 1,3-diolefinas, se enlaza como se indica en (29-XV).

Cl Pt Cl Fe—CO OC CO

29-XIV 29-XV

Síntesis. Los complejos olefínicos se sintetizan usualmente por interacción de haluros, carbonilos metálicos u ocasionalmente otros complejos, con la olefina. Algunos ejemplos representativos son los siguientes

$$Mo(CO)_6 + C_7H_8 \xrightarrow{\text{reflujo}} Mo(CO)_3C_7H_8$$

$$RhCl_3(aq) + C_2H_4 \xrightarrow{25^\circ \text{ C en etanol}} [(C_2H_4)_2RhCl]_2$$

Algunos de los primeros estudios se efectuaron con el ion Ag^+, estableciéndose en disolución equilibrios del tipo

$$Ag^+(aq) + \text{olefina} = [\text{Ag olefina}]^+$$

La interacción de hidrocarburos con iones Ag^+ produce a veces precipitados cristalinos que resultan útiles para la purificación de la olefina. Así, cuando se agitan el ciclooctatetraeno o el biciclo-2,5-heptadieno con perclorato (o nitrato) de plata en solución acuosa, se forman cristales blancos con estequiometría olefina$\cdot AgClO_4$ o 2 olefina$\cdot AgClO_4$, dependiendo de las condiciones. El benceno forma también complejos cristalinos con $AgNO_3$, $AgClO_4$ o $AgBF_4$. En el $[C_6H_6\cdot Ag]^+ ClO_4$, el ion metálico se encuentra localizado asimétricamente con respecto al anillo.

29-13
Nomenclatura en los complejos de alqueno y otros relacionados

Además de los complejos de alqueno, existen sistemas más complicados en los que el sistema alílico y otros deslocalizados de tipo π se unen a los metales. Se necesita una nomenclatura sistemática para designar el número de átomos de carbono que se unen al metal, lo que se hace empleando el término *hapto* (del término griego "para atar"), por ejemplo, *trihapto-*, *tetrahapto-*, *pentahapto-*, etc., que se designa como η^3-, η^4-, η^5-, etc. Si es necesario, los átomos de carbono enlazados se especifican mediante números, utilizando el esquema de numeración y el nombre convencionales para el grupo orgánico. Las fórmulas (29-XVI), (29-XVII) y (29-XVIII) pueden clasificar el uso de la nomenclatura.

Ru(CO)$_3$

29-XVI

O C Fe

29-XVII

Ti

29-XVIII

(XVI) 1-4-*tetrahapto* 1,3,5-ciclooctatrienotricarbonilrutenio
(XVII) (*pentahaptoci*clopentadienio)(1-3-*trihaptoci*cloeptatrienil)carbonilhierro
(XVIII) $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2(\eta^1\text{-}C_5H_5)_2Ti$

29-14
Compuestos de grupos carbocíclicos deslocalizados

En 1951 se publicó la síntesis de un compuesto de fórmula $(C_5H_5)_2$ Fe y posteriormente se demostró que poseía una estructura característica de tipo "sandwich" (29-XIX) en la que el metal está situado entre dos anillos planos ciclopentadienilo. En la actualidad se conocen muchos compuestos η^5-C_5H_5. Algunos poseen un solo anillo η^5-C_5H_5, como en (29-XX) mientras que otros tienen dos situados formando ángulos como en (29-XXI).

Fe

29-XIX

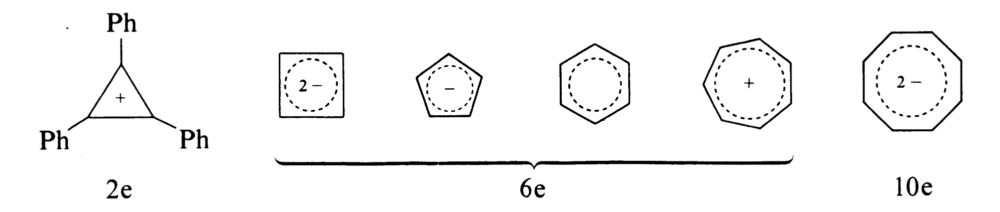
Cr OC CO C O

29-XX

Ti Cl Cl

29-XXI

Otros sistemas de tipo anillo simétrico de los que se sabe ahora que forman complejos son C_3Ph_3, C_4H_4, C_6H_6, C_7H_7 y C_8H_8. Existe un formalismo para la descripción de estos sistemas anillo que supone tener en cuenta la carga que se requiere para lograr una configuración electrónica aromática. Los "números mágicos" para la aromaticidad son 2, 6 y 10, de tal modo que estos carbociclos pueden escribirse así



Las cargas pueden usarse para la asignación de los números de oxidación formal a los átomos metálicos en los complejos. Así, puede considerarse que el $(\eta^5$-$C_5H_5)_2$ Fe se forma a partir del ion ciclopentadienuro $C_5H_5^-$ y del Fe^{2+}, de modo que el compuesto contiene Fe^{II}. En el compuesto de

Ph Ph Ph Ni

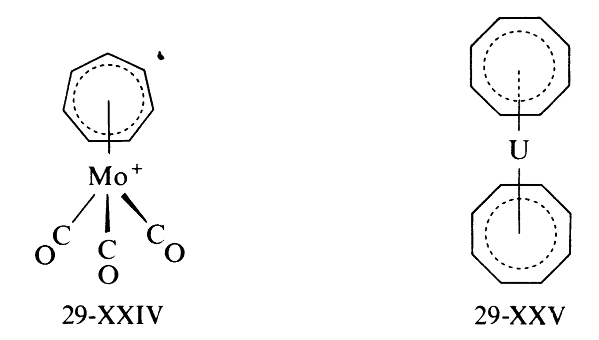
29-XXII

Fe OC C O CO

29-XXIII

benceno $C_6H_6Cr(CO)_3$, el cromo posee el estado de oxidación formal O, como en el $CR(CO)_6$.

Los esquemas (29-XXII) a (29-XXV) son ejemplos de complejos carbocíclicos.



29-XXIV 29-XXV

Ciclopentadienilos. El ciclopentadieno es un ácido débil (pK_a ~ 20) que forma con bases fuertes el ion ciclopentadienuro $C_5H_5^-$. El método general para la síntesis de sus complejos metálicos se basa en la reacción de este ion con un haluro metálico u otro complejo, por ejemplo,

$$C_5H_6 + Na \xrightarrow{THF} C_5H_5^- + Na^+ + \tfrac{1}{2}H_2 \text{ (reacción principal)}$$

$$2C_5H_5^- + NiCl_2 \xrightarrow{THF} (\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ni + 2Cl^-$$

Otros dos métodos son *a*) el uso del C_5H_5Tl, que es insoluble en agua, estable y se conserva fácilmente

$$C_5H_6 + TlOH \xrightarrow{H_2O} C_5H_5Tl\downarrow + H_2O$$

$$FeCl_2 + 2TlC_5H_5 \xrightarrow{THF} 2TlCl + (\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Fe$$

y *b*) el empleo de una base orgánica fuerte como receptora de protones,

$$2C_5H_6 + CoCl_2 + 2Et_2NH \xrightarrow[\text{de amina}]{\text{en exceso}} (\eta^5\text{-}C_5H_2)_2Co + 2Et_2NH_2Cl$$

Puesto que el anión $C_5H_5^-$ actúa como ligando uninegativo, los compuestos de diciclopentadienilo son del tipo $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2MX_{n-2}$ donde el estado de oxidación del metal M es n y X es un ion uninegativo. Cuando $n = 2$ se obtienen moléculas neutras como $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Fe^{II}$. Cuando $n = 3$, puede obtenerse un catión como $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Co^{III}]^+$ o, cuando $\eta = 4$, un haluro como el compuesto $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ti^{IV}Cl_2$. En la tabla 29-2 se dan algunos compuestos típicos η^5-ciclopentadienilo. La distancia C-C y el orden de enlace en los anillos $\eta^5\text{-}C_5H_5$ son similares a las distancias C-C en el benceno. En el caso de dos compuestos, $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Fe$ y $(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mn(CO)_3$, que se conocen por sus nombres vulgares de *ferroceno* y *cimantreno*, respectivamente, pueden verificarse reacciones de carácter aromático.

Tabla 29-2 *Algunos compuestos metal di-*n^5*-ciclopentadienilo*

Compuesto	*Apariencia; pf(°C)*	*Electrones desapareados*	*Otras propiedades*[a]
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Fe$	Cristales anaranjados; 174	0	Se oxida por $Ag^+(aq)$ o HNO_3 dil. al catión azul n^5-Cp_2Fe^+. Térmicamente estable a > 500° C
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Cr$	Cristales escarlata; 173	2	Muy sensible al aire
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Co^+$	Sales e ion amarillos	0	Forma numerosas sales y una base fuerte estable (absorbe CO_2 del aire); estable térmicamente hasta ~ 400° C
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$	Cristales rojos brillantes; 230	0	El C_6H_5Li forma η^5-$Cp_2Ti(C_6H_5)2$; puede reducirse a η^5-Cp_2TiCl
$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2WH_2$	Cristales amarillos; 163	0	Moderadamente estable al aire, soluble en benceno, etc., soluble en los ácidos formando el ion η^5-$Cp_2WH_3^+$

[a] Cp = C_5H_5.

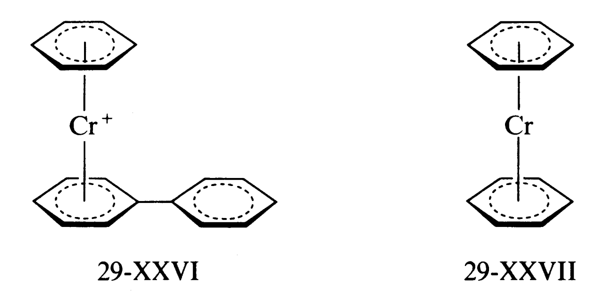
Figura 29-6 *Esquema que muestra el modo en que se traslapa el orbital* d_{xz} *con un orbital* π *del anillo para que se forme un enlace en el plano xz.*

Estos compuestos resisten las condiciones de la reacción pero los restantes η^5-C_5H_5 se descomponen. Algunas reacciones típicas son la acilación de Friedel-Crafts, la "metalación" mediante litio-butilo, la sulfonación, etc. De hecho existe una amplia "química orgánica" de estas moléculas.

El enlace en los compuestos metálicos η^5-C_5H_5. Un tratamiento por OM proporciona una buena descripción del enlace. La fuente principal de éste es el traslapamiento entre los orbitales d_{xz} y d_{yz} del átomo metálico con los orbitales $p\pi$ del anillo o anillos. La *figura 29-6* muestra los traslapes del orbital d_{xz}; la del orbital d_{yz} es rigurosamente equivalente pero se produce en el plano perpendicular al mostrado. Debido a que estos dos enlaces mutuamente perpendiculares son equivalentes, los anillos pueden rotar libremente alrededor del eje que va desde el metal hasta el centro del anillo.

En los compuestos con un solo anillo η^5-C_5H_5, los lóbulos de los orbitales *d* que no participan en el enlace al anillo pueden traslaparse con orbitales apropiados de otros ligandos como CO, NO, R_3P, etc. Obsérvese que únicamente en los compuestos neutros y en los $(\eta^5$-$C_5H_5)_2M^+$, los anillos son paralelos; en los compuestos restantes como el (29-XXI), los anillos se disponen formando un ángulo.

Complejos de tipo metal-bencenoide. De los carbociclos restantes, los más importantes son aquellos que contienen benceno y bencenos sustituidos. Curiosamente, los primeros compuestos $(\eta^6$-$C_6H_6)M$ se prepararon en fecha tan lejana como 1919, aunque su identidad verdadera no se conoció hasta 1954. Hein obtuvo una serie de compuestos de cromo a partir de la reacción de $CrCl_3$ con C_6H_5MgBr; dichos compuestos se formularon como de "polifenilcromo" es decir, $(C_6H_5)_nCr^{0,1+}$, donde n = 2, 3 o 4. En realidad contienen grupos C_6H_6 y C_6H_5-C_6H_6 enlazados y de tipo "sandwich", como por ejemplo, en el caso 29-XXVI.



29-XXVI 29-XXVII

El compuesto prototipo neutro, *cromodibenceno,* $(C_6H_6)_2Cr$ (20-XXVII), se obtuvo también por la reacción de Grignard del $CrCl_3$. Un método más efectivo aplicable a los metales restantes consiste en la interacción directa de un hidrocarburo aromático y un haluro metálico en presencia de polvo de Al como agente reductor y receptor de halógeno, más $AlCl_3$ como agente activador Friedel-Crafts. Aunque en el caso del cromo se forman directamente las especies neutras, el procedimiento usual

es la hidrólisis de la mezcla de reacción con ácido diluido para que se formen los cationes $(C_6H_6)_2Cr^+$, $(\text{mesitileno})_2Ru^{2+}$, etc. Estos cationes pueden reducirse a moléculas neutras.

El cromodibenceno, que forma cristales de color pardo oscuro, es mucho más sensible al aire que el ferroceno, con el que es isoelectrónico, y no resiste a las condiciones de reacción de la sustitución aromática. Como ocurría con los compuestos η^5-C_5H_5, pueden prepararse complejos que contengan un único anillo areno:

$$C_6H_5CH_3 + Mo(CO)_6 \xrightarrow{\text{reflujo}} C_6H_5CH_3Mo(CO)_3 + 3CO$$

$$C_6H_6 + Mn(CO)_5Cl + AlCl_3 \longrightarrow C_6H_6Mn(CO)_3{}^+AlCl_4{}^-$$

El ion ciclooctatetraenilo, $C_8H_8{}^{2-}$, forma compuestos sandwich similares con los actínidos, como por ejemplo, $(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2U^{IV}$ (29-XXV). Parece ser que los orbitales *f* están implicados en este caso en el enlace.

29-15
Complejos de alquino

En los acetilenos existen *dos* enlaces π que forman entre sí un ángulo de 90° y que pueden unirse al metal como se muestra en (29-XXVIII). Los átomos de Co y los de carbono del acetileno forman un tetraedro distorsionado, disponiéndose los grupos C_6H_5 (u otros) del modo que se observa.

29-XXVIII

Existen también complejos en los que el alquino se coordina a un solo átomo metálico y actúa simplemente de forma equivalente a un ligando olefina o monóxido de carbono. En consecuencia, se tienen las reacciones siguientes:

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)Mn(CO)_3 + RC{\equiv}CR \xrightarrow{\text{UV}} (\eta^5\text{-}C_5H_5)(OC)_2Mn\text{---}(RC{\equiv}CR)$$

donde R = CF_3 o Ph

$PtCl_4^{2-} + Bu^tC{\equiv}CBu^t \longrightarrow$

En la *figura 29-7* se muestra una tercera forma de enlace que se presenta especialmente en los complejos de Pt, Pd e Ir. En ellos, la frecuencia de la vibración de tensión C-C disminuye mucho hasta el

Figura 29-7 *Estructura del* $(Ph_3P)_2Pt(PhC_2Ph)$ *en la que el difenilacetileno se formula más simplemente como ligando bidentado divalente.*

intervalo 1750 a 1770 cm^{-1}, indicativo de un enlace doble C-C. La longitud del enlace C-C de 1,32 Å está de acuerdo con este punto de vista, como lo está la gran distorsión que se observa de la linealidad.

Finalmente, muchas reacciones importantes de los acetilenos, en especial con carbonilos metálicos, suponen la incorporación de los acetilenos en anillos, formándose así especies con nuevos ligandos orgánicos unidos a los metales. Algunos ejemplos son los siguientes:

$Fe(CO)_5 + 2C_2H_2 \longrightarrow$ $Fe(CO)_3$ +

$(\eta^5\text{-}C_5H_5)Co(CO)_2 + 2R_2C_2(R = CH_3 \text{ o } CF_3) \longrightarrow$

$$Fe(CO)_5 + 2C_2(CH_3)_2 \xrightarrow{h\nu}$$

H_3C CH_3
O= =O
H_3C CH_3
$Fe(CO)_3$

29-16
Complejos de alilo

El grupo alilo Ch_2 - - -CH- - -CH_2 puede unirse a los metales de manera deslocalizada (trihapto), pudiendo considerarse que se comporta como un ligando donador de 3 electrones. En la *figura 29-8* se muestra una estructura representativa. El grupo alilo puede unirse también mediante un enlace σ, pudiendo ser bastante fácil la transformación entre alilos σ o η^1 y alilos π o η^3:

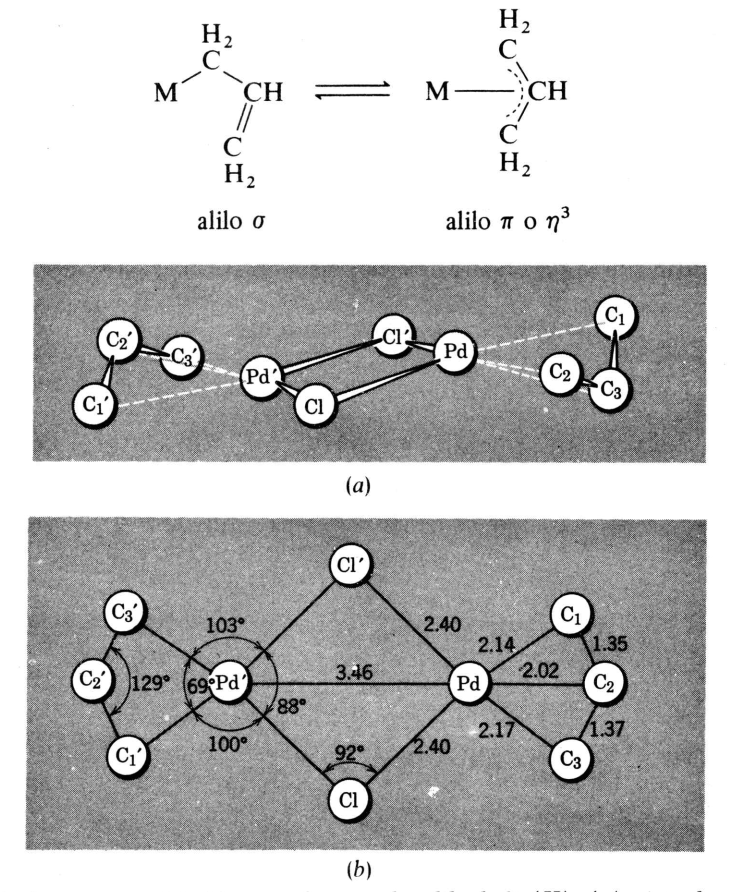


Figura 29-8 *Estructura del dímero cloruro de alilpaladio(II). (a) vista lateral, y (b) vista superior. (Reproducida con permiso de* J. Organometallic Chem., *1965, 3, 43.)*

Los complejos de alilo pueden obtenerse partiendo de reactivos de Grignard de tipo alilo o a partir del cloruro de alilo, como se muestra en las reacciones:

$$NiCl_2 + 2C_3H_5MgBr \xrightarrow[-10^\circ]{\text{éter}} (\eta^3\text{-}C_3H_5)_2Ni + 2MgX_2$$

$$Na^+[(C_5H_5)Mo(CO)_3]^- + C_3H_5Cl \longrightarrow (C_5H_5)Mo(CO)_3(CH_2CH{=}CH_2) \xrightarrow[\text{uv}]{\Delta \text{ o bien}} (C_5H_5)Mo(CO)_2(\eta^3\text{-}C_3H_5)$$

Pueden obtenerse también por protonación de los complejos de butadieno, por ejemplo,

$$(C_4H_6)Fe(CO)_3 + HCl \longrightarrow (\eta^3\text{-}C_3H_4CH_3)Fe(CO)_3Cl$$

Los complejos de alilo tienen una función importante en muchas reacciones catalíticas, especialmente en aquellas en las que intervienen alquenos conjugados.

29-17
Complejos de carbeno

Aunque los carbenos, $:CR_2$, poseen una vida corta en estado libre, muchas reacciones orgánicas se verifican mediante productos intermedios de carbeno. Cada día aumenta el número conocido de compuestos en los que se "estabilizan" los carbenos mediante unión a un metal de transición. Un carbeno podría considerarse como un donador de 2 electrones comparable al CO, puesto que existe un par solitario presente y el átomo de carbono es formalmente divalente. Los métodos generales de síntesis suponen ataques de reactivos nucleofílicos sobre los grupos CO o RNC coordinados, por ejemplo,

$$Cr(CO)_6 + LiR = Li^+\left[(OC)_5CrC\begin{matrix} O \\ R \end{matrix}\right]^- \xrightarrow{R'_3O^+} (OC)_5CrC\begin{matrix} OR' \\ R \end{matrix}$$

Las reacciones de ciertas olefinas ricas en electrones puede conducir también a la ruptura del enlace C=C y a la formación de complejos de carbeno, por ejemplo,

$$\text{(PhN)}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{C=C}\text{C}_2\text{H}_4\text{(NPh)}_2 + [(Et_3P)ClPt(\mu\text{-}Cl)_2PtCl(PEt_3)] \xrightarrow[\text{xileno}]{\text{reflujo}} Et_3P\text{—}PtCl_2\text{—}C(NPh)_2C_2H_4$$

Los estudios estructurales de los carbenos, por ejemplo, (29-XXIX) y (29-XXX), muestran que el esqueleto M-CXX' es siempre *plano* mientras que las distancias M-C indican la existencia de enlace múltiple como en el correspondiente a ligandos ácidos π.

cis-$(OC)_4(Ph_3P)Cr \overset{2.00(2)}{\text{———}} C$ (C–OCH_3 1.32(2); C–CH_3 1.53(3))

29-XXIX

$(OC)_5Cr \overset{2.16(1)}{\text{———}} C$ (C–$N(CH_3)_2$ 1.31(1); C–CH_3 1.50(1))

29-XXX

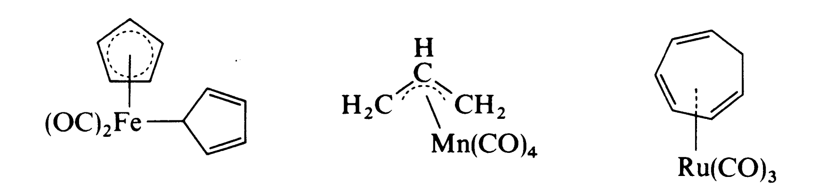
Cuestionario

A

1. Dar una definición de un compuesto organometálico.
2. ¿Cuáles son las tres amplias clases de compuestos organometálicos? Citar un ejemplo de cada una.
3. Describir por lo menos tres métodos generales importantes para la preparación de compuestos organometálicos.
4. ¿Cuál es el hecho estructural más característico de los alquilos de litio?
5. ¿Por qué los complejos de los alquilos de litio con la tetrametiletilendiamina son más reactivos que los propios alquilos?
6. ¿Cuál es la fórmula de un reactivo de Grignard y cómo se preparan éstos? ¿Cuál es el otro tipo general de compuesto organomagnesiano?
7. ¿Qué tipos de especies se cree que existen en realidad en el equilibrio en una solución en dietiléter de un reactivo de Grignard?
8. Dar un ejemplo de una reacción de intercambio metálico en la que intervenga un organocompuesto de mercurio.
9. Indicar con esquemas las estructuras de los compuestos siguientes:

$LiCH_3$, $MgCH_3Br[O(C_2H_5)_2]_2$, $Hg(CH_3)_2$, $Al(CH_3)_3$, $(CH_3)_3SnF$.

10. Escribir una ecuación que muestre cada uno de los términos siguientes: reacción de hidroboración, mercuración, oxomercuración.
11. ¿Cómo se prepararía cada uno de los compuestos siguientes? : $NaBPh_4$ (a partir de BCl_3); bromuro de ciclopropilmercurio (a partir de mercurio); dietilzinc (a partir de zinc); trimetilaluminio (a partir de aluminio).
12. ¿Qué son los siloxanos? ¿Y las siliconas? ¿Cómo se obtienen?
13. ¿Qué es un alquiliden-trifenilfosforano (reactivo de Wittig)? ¿Cómo se obtiene y para qué se utiliza?
14. ¿Por qué el $Ti(bipy)(CH_3)_4$ es mucho más estable térmicamente que el $Ti(CH_3)_4$?
15. Utilizando mecanismos, explicar por qué los alquilos de metales de transición que tienen un átomo de hidrógeno β son usualmente inestables mientras que los compuestos análogos en los que los alquilos no poseen dicho átomo son estables generalmente.
16. Además de la transferencia de hidrógeno β ¿cuál es otro modo importante de descomposición de algunos alquilos metálicos?
17. Describir la estructura del anión $[PtCl_3C_2H_4]^-$, en la sal de Zeise, recalcando las características significativas sobre las que debe basarse la comprensión del enlace metal-olefina.
18. Mostrar con gráficas los dos tipos importantes de traslapamiento de orbitales que explica el enlace metal-olefina en el $[PtCl_3C_2H_4]^-$.
19. Mostrar con gráficas las estructuras esperadas para los complejos de ciclooctatetraeno (COT) siguientes: $(COT)Cr(CO)_3$, $(COT)Fe(CO)_3$ y $(COT)PtCl_2$.
20. Dar los nombres formales de los compuestos siguientes:



21. Escribir las ecuaciones para una preparación en dos etapas del $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Ni$ a partir de C_5H_6, Na y $NiCl_2$.
22. Relacionar los cinco sistemas de anillo simétrico que se sabe que forman complejos carbocíclicos del tipo $[(RC)_n]ML_x$.
23. ¿Cómo pueden unirse los alquinos a los metales de transición?
24. Establecer dos maneras de obtener complejos de alilo-η^3.
25. Mostrar cómo se obtienen los complejos de carbeno a partir de carbonilos metálicos.

B

1. ¿Qué son los iones mercurinio y qué papel desempeñan en las reacciones de oxomercuración?
2. Describir el enlace en *a*) dimetilberilio y *b*) trimetilaluminio, en términos de enlace multicentrado.
3. Discutir el mecanismo de la síntesis de alquenos a partir de aldehídos o cetonas empleando la reacción de Wittig.
4. Explicar las observaciones siguientes:

a) Aunque las constantes de fuerza M-C y probablemente también las fuerzas

de enlace son comparables, el $PbMe_4$ comienza a descomponerse mediante formación de radicales a unos 200° C, mientras que el $TiMe_4$ es inestable por encima de –80° C.

b) Los haluros de alquilo R'X reaccionan con los ésteres fosfato $P(OR)_3$ para formar dialquilfosfonatos $O{=}P(OR)_2R'$ y RX.

c) El compuesto $(CH_3)_2PBH_2$ es trimérico y extraordinariamente estable e inerte.

d) A –70° C, el espectro de resonancia protónica del trimetilaluminio muestra dos resonancias en la razón 2:1, pero a 25° C sólo se encuentra un pico en una posición media.

5. Considerar la interacción de una especie de tipo hidruro L_nMH con una disolución de hexeno-1 en benceno a 25° C.
   a) ¿Por qué y cómo se forman los hexenos-2 *cis* y *trans*?
   b) Si se utiliza L_nMD ¿dónde acabaría situándose el deuterio?
6. Suponiendo que la transferencia de H a partir de CH_3 el metal es una primera etapa probable en la descomposición de un grupo metílico, escribir un mecanismo para la descomposición de $Ti(CH_3)_4$ en una disolución en petróleo.
7. Por interacción de $Na_2Fe(CO)_4$ con $(CH_3)_2NCH_2I$ se forma el complejo de carbeno $(CO)_4FeCHN(CH_3)_2$. Escribir una secuencia probable de reacciones.
8. Por interacción de sales del tipo $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Co^+$ con borohidruro sódico como fuente de H^-, se forma un producto diamagnético rojo soluble en hidrocarburo, $C_{10}H_{11}Co$. No presenta banda en el infrarrojo en la región próxima a 2000 cm^{-1} y el espectro rmn es bastante complicado. Por interacción de $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Co$ con CH_3I se forma $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2CoI$ y $C_{11}H_{13}Co$. Explicar estas reacciones.
9. Comparar el enlace del C_2H_4 y O_2 en los compuestos $(Ph_3P)_2Pt(O_2)$ y $(Ph_3P)Pt(C_2H_4)$.

Capítulo 29
Guía de estudio

Objetivos. Aunque la química de los compuestos organometálicos es una subárea de las químicas inorgánica y orgánica, es tan grande su extensión que se la podría considerar como rama completa e independiente de la química. Trata con las químicas orgánica e inorgánica e incluso su conjunto es mayor que la suma de sus partes. En este único capítulo sólo pueden abarcarse algunos de los hechos más relevantes. Aquí existen muchos nuevos conceptos relacionados con la estructura y enlace que deberían estudiarse con mucho cuidado. Asimismo, este capítulo es un prerrequisito indispensable para el estudio del capítulo 30.

Lectura Suplementaria

Baker, R., "Pi-Allyl Complexes in Organic Synthesis", *Chem.* Rev., *73,* 487 (1973).
Becker, E. I. y Tsutsui, M., *Organometallic Reactions,* Vols. 1-4, Wiley, 1970-1972.
Heck, R. F., *Organotransition Metal Chemistry; A Mechanistic Approach,* Academic Press, 1974.
Herberhold, M., *Metal Pi Complexes,* Elsevier, 1972.

Jolly, P. W y Wilke, G., *The Organic Chemistry of Nickel,* Vol. 1, Academic Press, 1974.

King, R. B., *Transition Metal Organometallic Chemistry: An Introduction,* Academic Press, 1969.

Kosolapoff, G. M. y Maier, L., *Organophosphorus Compounds,* Wiley, 1972.

Maitlis, P. M., *The Organic Chemistry of Palladium,* Academic Press, 1971.

Matteson, D. E., *Organometallic Reaction Mechanisms of Nontransition Elements,* Academic Press, 1974.

Mole, T., y Jeffery, E. A., *Organoaluminum Compounds,* Elsevier, 1972.

Sawyer, A. K., *Organotin Compounds,* Vols. 1-3, Dekker, 1974.

Stone, F. G. A. y West, R., eds., *Advances in Organometallic Chemistry,* Vols. 1-12, Academic Press, 1963-1974.

Wakefield, B. J., *Organolithium Compounds.* Pergamon, 1974.

30

compuestos organometálicos en reacciones de catálisis homogénea

El uso de complejos de metales de transición para la transformación de hidrocarburos saturados en polímeros, alcoholes, cetonas, ácidos carboxílicos y otros compuestos similares ha dado lugar a un gran número de patentes y a una extensa bibliografía científica. El descubrimiento por Ziegler-Natta de la polimerización del etileno y propeno a presión reducida condujo a un uso amplio de los alquilos de aluminio como agentes de alquilación y reductores de los complejos metálicos. Asimismo, el descubrimiento por Smidt de la oxidación de alquenos catalizada por paladio, estimuló un enorme crecimiento del uso de los complejos de dicho elemento en una gran variedad de reacciones estequiométricas y catalíticas de los compuestos orgánicos.

Antes de estudiar las reacciones catalíticas específicas, debemos considerar algunas reacciones estequiométricas que son importantes por sí mismas y por su significación, real o potencial, en la catálisis. Aunque los principios que se exponen a continuación tienen aplicación en catálisis heterogénea, no se estudiarán esos procesos. Los sistemas heterogéneos ofrecen una gran ventaja práctica para la separación de productos de los reactivos y del catalizador, pero con frecuencia, y partiendo de estudios realizados en sistemas heterogéneos, resulta difícil profundizar en el conocimiento de los mecanismos de reacción con la eficacia con que puede realizarse con sistemas homogéneos.

REACCIONES ESTEQUIOMETRICAS

La transferencia de átomos o grupos de átomos de un átomo metálico a un ligando y viceversa, es uno de los procesos fundamentales implicado en la catálisis por metales. El átomo metálico o su ligando pueden atacarse por reactivos electrofílicos o nucleofílicos, pero es difícil demostrar que un reactivo atacante se une al metal antes de que se verifique la transferencia al ligando. No obstante, en algunos casos puede conocerse la diferencia entre el ataque directo a un ligando y la coordinación anterior a la transferencia.

30-1 Insaturación coordinativa

Si dos sustancias *A* y *B* reaccionan con un átomo metálico de un complejo en solución, es evidente entonces que deben existir lugares vacantes para su coordinación. En las reacciones heterogéneas, los átomos de la superficie de metales, óxidos metálicos, haluros y otros compuestos análogos están por necesidad coordinativamente insaturados; pero incluso cuando se encuentren en solución complejos de coordinación no saturada, tales como las especies planas d^8, las moléculas de disolvente deben ocupar las posiciones restantes y habrán de ser desplazadas por las moléculas reaccionantes. Así:

$$\text{Solv.}\text{-}M(L_1)(L_2)(L_3)(L_4)\text{-Solv.} + A + B \longrightarrow A\text{-}M(L_1)(L_2)(L_3)(L_4)\text{-}B$$

En complejos metálicos 5- o 6-coordinados, las posiciones de coordinación pueden quedar disponibles por disociación de uno o más ligandos por medios térmicos o fotoquímicos. Algunos ejemplos de disociación térmica son los siguientes:

$$RhH(CO)(PPh_3)_3 \underset{}{\overset{-PPh_3}{\rightleftharpoons}} RhH(CO)(PPh_3)_2 \overset{-PPh_3}{\rightleftharpoons} RhH(CO)(PPh_3)$$

$$Ni[P(o\text{-tolyl})_3]_4 \overset{-PR_3}{\rightleftharpoons} Ni[P(o\text{-tolyl})_3]_3$$

El análogo de iridio del primer complejo, es decir, el $IrH(CO)(PPh_3)_3$, no cataliza las reacciones que lo son por las especies de Rh a 25° C, pero sí lo hará cuando se induzca la disociación, ya sea aplicando calor o radiación ultravioleta.

La disociación puede provocarse también mediante un cambio en el estado de oxidación, como en las reacciones de adición oxidativa que se estudiarán más adelante.

30-2 Comportamiento ácido-base de los átomos metálicos en los complejos

Protonación y comportamiento básico Lewis. En los complejos ricos en electrones el átomo metálico puede tener una densidad electrónica sustancialmente no enlazante localizada sobre sí mismo y, por consiguiente, puede atacarse por el protón o por otros reactivos electrofílicos. Un ejemplo es el $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2ReH$, que es una base de fuerza comparable a la del amoniaco:

$$H_3N + H^+ \rightleftharpoons H_4N^+$$

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2HRe + H^+ \rightleftharpoons (\eta^5\text{-}C_5H_5)_2H_2Re^+$$

Muchos complejos de tipo fosfina o fosfito y muchos carbonilos metálicos pueden protonarse, y en algunos casos se pueden aislar las sales respectivas:

$$Fe(CO)_5 + H^+ \rightleftharpoons FeH(CO)_5{}^+$$

$$Ni[P(OEt)_3]_4 + H^+ \rightleftharpoons NiH[P(OEt)_3]_4{}^+$$

$$Ru(CO)_3(PPh_3)_2 + H^+ \rightleftharpoons [RuH(CO)_3(PPh_3)_2]^+$$

$$Os_3(CO)_{12} + H^+ \rightleftharpoons [HOs_3(CO)_{12}]^+$$

La acidificación de aniones carbonilato (página 550) puede considerarse de manera análoga, por ejemplo,

$$Mn(CO)_5{}^- + H^+ \rightleftharpoons HMn(CO)_5$$

Adición oxidativa o Reacción adox. Los compuestos coordinativamente no saturados, con o sin metal de transición, pueden añadir en general nucleófilos neutros o aniónicos, por ejemplo,

$$PF_5 + F^- \rightleftharpoons PF_6{}^-$$

$$TiCl_4 + 2OPCl_3 \longrightarrow TiCl_4(OPCl_3)_2$$

pero es importante observar que, incluso cuando son ricos en electrones, las especies coordinativamente no saturadas pueden mostrar comportamiento ácido o básico Lewis, por ejemplo,

$$trans\text{-}IrCl(CO)(PPh_3)_2 + CO \rightleftharpoons IrCl(CO)_2(PPh_3)_2$$

$$PdCl_4{}^{2-} + Cl^- \rightleftharpoons PdCl_5{}^{3-}$$

Cuando un complejo se comporta *simultáneamente* como ácido y base se tiene la denominada reacción de adición oxidativa, que en general puede escribirse así

$$L_nM + XY \longrightarrow L_n(X)(Y)M$$

El número de oxidación formal del átomo metálico aumenta en dos unidades. La reacción inversa puede denominarse eliminación reductiva.

Para que se verifiquen las reacciones adox se debe tener: *a*) una densidad electrónica no enlazante sobre el metal M, *b*) dos posiciones de coordinación vacantes sobre el complejo L_nM para permitir la formación de dos nuevos enlaces a X e Y, y *c*) un metal M con sus estados estables de oxidación separados por dos unidades.

Muchas reacciones de compuestos, incluso de no metales, que por lo general no se consideran como adiciones, pueden designarse de este modo, por ejemplo,

$$(CH_3)_2S + I_2 \rightleftharpoons (CH_3)_2SI_2$$

$$PF_3 + F_2 \rightleftharpoons PF_5$$

$$SnCl_2 + Cl_2 \rightleftharpoons SnCl_4$$

Las reacciones más comunes en los metales de transición son aquellas que implican complejos de metales con configuraciones electrónicas d^8 y d^{10}, en especial Fe°, Ru°, Os°; Rh^I, Ir^I; Ni°, Pd°, Pt° y Pd^{II} y Pt^{II}. Un complejo especialmente bien estudiado es el plano cuadrado *trans*-IrCl $(CO)(PPh_3)_2$ (página 500) que experimenta reacciones tales como

$$trans\text{-}Ir^ICl(CO)(PPh_3)_2 + HCl \rightleftharpoons Ir^{III}HCl_2(CO)(PPh_3)_2$$

Debe observarse que en las adiciones de moléculas como H_2, HCl o Cl_2, se forman *dos* nuevos enlaces al metal rompiéndose el enlace H-H, H-Cl o Cl-Cl. Sin embargo, las moléculas que contienen enlaces múltiples pueden adicionarse oxidativamente sin sufrir ruptura, formándose nuevos complejos que poseen anillos de tres miembros (ver las páginas 355 y 593) por ejemplo,

Cl, PPh_3, Ir, Ph_3P, CO $+ O_2 \rightleftharpoons$ PPh_3, Cl, O, Ir, O, OC, PPh_3

$Pt(PPh_3)_4 + (CF_3)_2CO \longrightarrow$ CF_3, CF_3, Ph_3P, C, Pt, Ph_3P, O $+ 2PPh_3$

La última reacción proporciona también un ejemplo de la situación en la que el número de coordinación más estable en el estado oxidado debe superarse, de forma que pueda ocurrir la expulsión de uno o más ligandos. En la tabla 30-1 se relacionan tipos de moléculas que se agregan por lo menos a un complejo.

Tabla 30-1 *Algunas de las sustancias que pueden adicionarse a complejos mediante reacciones de adición oxidativa*

Atomos separados	*Atomos que permanecen unidos*
H_2	O_2
HX (X = Cl, Br, I, CN, RCOO, ClO_4)	SO_2
H_2S, C_6H_5SH	$CF_2{=}CF_2$, $(CN)_2C{=}C(CN)_2$
RX (R = Me, Ph, CF_3, etc., X = Cl, Br, I)	$RC{\equiv}CR'$
RCOX (R = Me, Ph, CF_3, etc., X = Cl, Br, I)	RNCS
RSO_2X (R = Me, Ph, CF_3, etc., X = Cl, Br, I)	RNCO
R_3SnX (R = Me, Ph, CF_3, etc., X = Cl, Br, I)	$RN{=}C{=}NR'$
R_3SiX (R = Me, Ph, CF_3, etc., X = Cl, Br, I)	$RCON_3$
Cl_3SiH	$R_2C{=}C{=}O$
Ph_3PAuCl	CS_2
HgX_2, CH_3HgX (X = Cl, Br, I)	$(CF_3)_2CO$, $(CF_3)_2CS$, CF_3CN
C_6H_6	

Las reacciones adox pueden considerarse como equilibrios:

$$L_nM^n + XY \rightleftharpoons L_nM^{n+2}XY$$

El que el equilibrio se desplace hacia el lado reducido o al oxidado depende mucho de: *a*) la naturaleza del metal y de sus ligandos; *b*) la naturaleza de la molécula añadida XY y de los enlaces formados como consecuencia, M-X y M-Y; y *c*) del medio en el que se realicen las reacciones. Cuando la molécula XY se adiciona sin que se separe X de Y los dos nuevos enlaces al metal se encuentran *necesariamente* en posiciones *cis*, pero cuando X y Y se separan, el producto puede estar formado de uno o varios isómeros con grupos MX y MY en posiciones *cis* o en *trans*, por ejemplo,

$M(L_1)(L_2)(L_3)(L_4)$ + XY

↓

$M(X)(Y)(L_1)(L_2)(L_3)(L_4)$ [X y Y trans], $M(X)(Y)(L_1)(L_2)(L_3)(L_4)$ [X y L_4 trans], $M(X)(Y)(L_1)(L_2)(L_3)(L_4)$ [X y L_3 trans], etc.

El producto final será el isómero o mezcla de isómeros termodinámicamente más estable en las condiciones de la reacción. Los ligandos, disolvente, temperatura, presión y otros factores tendrán una influencia decisiva en

esto. La naturaleza del producto *final* no da necesariamente una orientación sobre el producto *inicial* de la reacción, puesto que puede ocurrir también la isomerización de este último. Deben tenerse en cuenta las observaciones siguientes:

1. Cuando el sólido *trans*-$IrCl(CO)(PPh_3)_2$ reacciona con HCl gaseoso, el producto contiene H y Cl en posiciones *cis.*

2. La adición de Hcl o HBr al *trans*-$IrCl(CO)(PPh_3)_2$ en disolventes no polares como el benceno también produce adición *cis.* Si se utilizan disolventes con trazas de agua o polares, tales como la dimetilformamida, se obtienen mezclas *cis-trans.*

En un medio no polar, el HCl o HBr se disociarán, por lo que la protonación de un complejo plano cuadrado producirá en primer lugar un complejo catiónico 5-coordinado que puede isomerizarse más tarde mediante un mecanismo intramolecular (página 179). La coordinación de un ion haluro producirá finalmente el producto adox:

$$MXL_3 + H^+(solv) \longrightarrow MHXL_3{}^+$$

$$MHXL_3{}^+ + Cl^-(solv) \longrightarrow MHClXL_3$$

Aunque todavía está incompleto, el estudio de los mecanismos de las reacciones adox sugiere la existencia de las etapas siguientes:

1. Un mecanismo iónico puro, como el que se ha indicado, en especial en disolventes polares.

2. Un ataque S_N2 del tipo común en química orgánica. Un metal de transición nucleófilo ataca un haluro alquílico, es decir,

$$L_nM\!: \frown CR^1R^2R^3X \longrightarrow L_nM^{\delta+}\cdots C(R^1)(R^2)(R^3)\cdots X^{\delta-}$$

$$\downarrow$$

$$L_nMX(CR^1R^2R^3) \longleftarrow [L_nM{-}CR^1R^2R^3]^+ + X^-$$

3. Algunas reacciones adox son de naturaleza tipo radical libre y pueden iniciarse mediante fuentes de radicales libres tales como peróxidos, azoisobutironitrilo y otras similares.

4. Bajo condiciones de no polaridad y en especial cuando se trata de

moléculas de pequeña o de ninguna polaridad como el hidrógeno, los *procesos concertados* de una sola etapa producen productos en los que los nuevos enlaces formados se encuentran en posiciones *cis*, esto es,

```
(+)X—Y(−)                     X       Y
                               \     /
   L—Ir—L        ——→             Ir
                               /     \
                              L       L
```

Puede parecer sorprendente el hecho de que muchos de los complejos d^8 reaccionen con hidrógeno molecular, debido a la alta energía (unas 450 kJ mol^{-1}) del enlace H-H. El ataque sobre la molécula de hidrógeno es probablemente consecuencia de que la densidad electrónica del metal se traslapa con el orbital σ antienlazante del hidrógeno, resultando así un debilitamiento del enlace. Cuando sobre el átomo metálico se encuentran disponibles dos posiciones de coordinación, resultan dos enlaces M-H *cis* (página 616). Una reacción alternativa es la heterólisis del H_2 por separación de H^+ en presencia de bases fuertes, por ejemplo,

$$RuCl_2(PPh_3)_3 + H_2 + Et_3N \longrightarrow RuHCl(PPh_3)_3 + Et_3NH^+Cl^-$$

30-3
Migración de átomos o grupos desde el metal al ligando: la "reacción de inserción"

El concepto de "inserción" es de extensa aplicación en la química cuando se define como una reacción en la que cualquier átomo o grupo de átomos se inserta entre dos átomos que inicialmente se encontraban enlazados:

$$L_nM—X + YZ \longrightarrow L_nM—(YZ)—X$$

Algunos ejemplos representativos son los siguientes

$$R_3SnNR_2 + CO_2 \longrightarrow R_3SnOC(O)NR_2$$
$$Ti(NR_2)_4 + 4CS_2 \longrightarrow Ti(S_2CNR_2)_4$$
$$R_3PbR' + SO_2 \longrightarrow R_3PbOS(O)R'$$
$$[(NH_3)_5RhH]^{2+} + O_2 \longrightarrow [(NH_3)_5RhOOH]^{2+}$$
$$(CO)_5MnCH_3 + CO \longrightarrow (CO)_5MnCOCH_3$$

Partiendo de metales de transición, se han realizado estudios detallados sobre la "inserción" de CO en los enlaces metal-carbono, pero se conocen también inserciones en enlaces M-H, M-N y M-O.

Los estudios mecanísticos en los que se utiliza $CH_3Mn(CO)_5$ con ^{14}CO como trazador, han demostrado que: *a*) la molécula de CO que se

convierte en el acil-carbonilo *no* se deriva del CO externo sino que se encuentra ya coordinada al átomo metálico, y *b*) el CO que entra se adiciona en posición *cis* al grupo acilo, es decir,

OC CH₃ CO
Mn + ^{14}CO ⟶
OC C CO
O

O O
^{14}C
OC C—CH_3
Mn
OC C CO
O

c) la conversión de alquilo en acilo puede efectuarse por adición de ligandos diferentes al CO, por ejemplo,

OC CH₃ CO
Mn + PPh_3 ⟶
OC C CO
O

O
Ph_3P
OC C—CH_3
Mn
OC C CO
O

Los estudios cinéticos de las reacciones muestran que la primera etapa supone un equilibrio entre el alquilo octaédrico y una especie 5-coordinada de tipo acilo:

$$CH_3Mn(CO)_5 \rightleftharpoons CH_3COMn(CO)_4$$

El ligando que entra (L = CO, Ph_3 P, etc.), se adiciona luego a la especie 5-coordinada:

$$CH_3COMn(CO)_4 + L \longrightarrow CH_3COMn(CO)_4L$$

Puesto que la especie 5-coordinada puede sufrir reordenamientos intramoleculares (página 179), puede formarse más de un isómero del producto final.

En consecuencia, la reacción de inserción puede considerarse mejor como una *migración alquílica* a un ligando monóxido de carbono coordinado en posición *cis*, por lo que la migración probablemente se produce a través de un estado de transición de tres centros:

$$R_3C\text{—}M\text{—}CO \longrightarrow M\cdots C(R_3)\cdots CO \longrightarrow M\text{—}C(=O)\text{—}CR_3$$

30-4
Reacciones de ligandos coordinados

La adición de ion hidruro a ciertos compuestos η^5-C_5H_5 produce complejos de ciclopentadieno, mientras que la adición a complejos areno da como resultado η^5-ciclohexadienilos.

(a) $(CO)_2(PPh_3)Fe(C_5H_5H_\alpha H_\beta) \underset{+H^-}{\overset{-H^-}{\rightleftharpoons}} [(\eta^5\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2(PPh_3)]^+$

(b) $[C_6H_6Mn(CO)_3]^+ + H^- \longrightarrow (\eta^5\text{-}C_6H_7)Mn(CO)_3$ (H_2)

Una transferencia similar de hidruro se produce en el caso de ciertos complejos alquílicos en los que puede lograrse la conversión en complejos de tipo olefina por sustracción de H^- mediante trifenilmetiltetrafluoroborato:

$$\eta^5\text{-}C_5H_5(CO)_2Fe\text{—}CHRCH_2R'$$

$$BH_4^- \uparrow\downarrow Ph_3C^+BF_4^-$$

$$\left[\eta^5\text{-}C_5H_5(CO)_2Fe\cdots(HRC{=}CHR')\right]^+ BF_4^- + CHPh_3$$

Un buen ejemplo de una reacción de protonación es el siguiente

$$\eta^5\text{-}C_5H_5(CO)_3Mo{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} \left[\eta^5\text{-}C_5H_5(CO)_3Mo\cdots\begin{matrix} H\quad CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C \\ \| \\ C \\ \diagup\ \diagdown \\ H\quad H \end{matrix}\right]^+$$

Ataque nucleofílico. Hay gran cantidad de reacciones en las que intervienen aniones o bases como OH^-, OR^-, $OCOR^-$, N_3^-, R^-, NR_3, N_2H_4, etc., y en las que los ligandos atacados pueden ser CO, NO, RNC, alquenos, etc. No resulta siempre cierto que el ataque sea directo, pudiendo tener lugar una coordinación previa, de modo que las reacciones pueden considerarse entonces como transferencias intramoleculares.

Ejemplos muy conocidos son los ataques mediante ion OH^- sobre NO y CO coordinados:

$$[Fe(CN)_5NO]^{2-} + HO^- \xrightarrow{\text{Lenta}} \left[Fe(CN)_5N\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}\right]^{3-}$$

$$\downarrow \text{Rápida} \; HO^-$$

$$[Fe(CN)_5NO_2]^{4-} + H_2O$$

$$Fe(CO)_5 + HO^- \longrightarrow \left[(CO)_4Fe{-}C\begin{matrix} /\!\!/ O \\ \diagdown OH \end{matrix}\right]^-$$

$$\downarrow HO^-$$

$$(CO)_4FeH^- + HCO_3^-$$

El ataque de iones alcóxido sobre grupos CO produce otros M-COOR, y se han observado para complejos de Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Pt y Hg, por ejemplo,

$$[Ir(CO)_3(PPh_3)_2]^+ \underset{H^+}{\overset{CH_3O^-}{\rightleftharpoons}} Ir(CO)_2(COOCH_3)(PPh_3)_2$$

La reacción es muy importante en la síntesis de ácidos carboxílicos y ésteres a partir de alquenos, CO, y agua o alcoholes. Reacciones similares de CO con OH^- o H_2O intervienen en las reducciones CO^{2+} o Rh^{3+} por CO para formar CO_2.

El monóxido de carbono coordinado también puede ser atacado por alquilos de litio o dialquilamidas, por ejemplo,

$$LiCH_3 + W(CO)_6 \longrightarrow Li^+[(CO)_5W{-}C(O)CH_3]^-$$

Estos iones pueden convertirse a su vez en carbenos coordinados (véase la página 595 .

A los complejos de tipo alqueno y dienilo también les atacan los nucleófilos, por ejemplo,

$$(C_8H_{12})PtCl_2 + 2ROH \longrightarrow [(RO\text{-}C_8H_{12})Pt(\mu\text{-}Cl)]_2 + 2HCl$$

Los complejos de tipo nitrilo con aminas aromáticas y alcoholes forman complejos de amidinas y ésteres imidato, respectivamente, por ejemplo,

$$(CH_3CN)_2ReCl_4 + 2PhNH_2 \longrightarrow ReCl_4[HN{=}C(CH_3)NHPh]_2$$

Por otra parte, los complejos de isocianuro se atacan formando complejos de carbeno (página 595), por ejemplo,

$$(Et_3P)Cl_2PtCNPh + EtOH \longrightarrow (Et_3P)Cl_2Pt{=}C(OEt)(NHPh)$$

Transferencia de hidrógeno intramolecular. Pueden transferirse desde el metal al ligando por reacciones de inserción, pero un caso especial de reacciones de transferencia es aquel que se produce entre ciertos ligandos y

el metal y en el que un átomo de hidrógeno se transfiere inicialmente y más tarde se pierde. Dichas reacciones son especialmente importantes en los casos de triarilfosfinas y triarilfosfitos. Un ejemplo es el siguiente:

$$IrCl(PPh_3)_3 \longrightarrow IrHCl(PPh_3)_2(PPh_2C_6H_4) \xrightarrow{-HCl} Ir(PPh_3)_2(PPh_2C_6H_4)$$

La formación de enlaces M-C por este procedimiento también ocurre en reacciones con azobenceno y N,N-dimetilbencilamina, por ejemplo,

$$2\ PhN{=}NPh + 2PdCl_4^{2-} \xrightarrow{-2HCl} [Pd(C_6H_4N{=}NPh)Cl]_2 + 4Cl^-$$

30-5

Reacciones del oxígeno molecular coordinado

Ya se ha observado antes que el oxígeno molecular puede agregarse a ciertos complejos sin que se rompa el enlace O-O. El oxígeno también provoca reacciones reversibles con complejos de Co de base de Schiff (página 466) y hemoglobina (página 553).

El oxígeno coordinado puede ser cinéticamente más reactivo que la molécula libre. Los mecanismos de ataque sobre el oxígeno coordinado no se comprenden muy bien todavía aunque en algunos casos en las reacciones se supone la intervención de radicales libres. Sin embargo, en el caso de ciertos complejos de fosfina terciaria la reacción se verifica a través de intermedios de tipo peroxo que pueden aislarse, por ejemplo, el peroxocarbonato de platino:

$$(Ph_3P)_2Pt(O_2) + CO_2 \longrightarrow (Ph_3P)_2Pt(O{-}O{-}C({=}O){-}O)$$

El mecanismo de oxidación del SO_2 por $IrCl(CO)O_2(PPh_3)_2$ para dar un complejo de tipo sulfato se ha demostrado que es similar utilizando ^{18}O como trazador, por ejemplo,

$$\mathrm{Ir}(\mathrm{O^*}-\mathrm{O^*}) \xrightarrow{SO_2} \mathrm{Ir}(\mathrm{O^*}-\mathrm{^*O}-\mathrm{S(=O)}-\mathrm{O}) \longrightarrow \mathrm{Ir}(\mathrm{O^*})(\mathrm{O})\mathrm{S}(=\mathrm{O^*})(=\mathrm{O})$$

REACCIONES CATALITICAS DE ALQUENOS

El término catalizador es ambiguo y requiere que se use con mucho cuidado. En reacciones heterogéneas en las que, por ejemplo, una mezcla gaseosa se pasa sobre un sólido que evidentemente no se altera, el término, que significa que una sustancia se añade para acelerar una reacción, puede tener algún sentido. Sin embargo, las reacciones catalíticas homogéneas en disolución se verifican comúnmente mediante un proceso de reacciones químicas enlazadas que implican especies metálicas diferentes. El suponer que una especie determinada sea el "catalizador", incluso si se trata del que se añade para iniciar o acelerar la reacción, carece de validez. Resulta necesario pensar en términos de intermedios que intervienen en las diversas reacciones químicas de un *ciclo catalítico.*

Obsérvese que los ciclos suponen cambios fundamentales en el estado de oxidación y en el número de coordinación del átomo metálico que son consecuencia de la coordinación, pérdida de reactivos o productos y de reacciones de transferencia o adox.

30-6
Isomerización

Muchos complejos e iones de metales de transición, en especial los de metales del grupo VIII, provocan una migración del enlace doble –esto es, isomerización– en los alquenos para dar mezclas de isómeros termodinámicamente más estables. Así, los 1-alquenos producen (*cis* + *trans*)-2-alquenos. La isomerización supone la transferencia de un átomo de hidrógeno desde el metal hasta el alqueno coordinado formándose así un alquilo. Esta reacción es característica de muchas especies hidruro de metales de transición; además, muchos complejos que no poseen enlaces M-H, como por ejemplo, $(Et_3P)_2NiCl_2$, isomerizarán a los alquenos con tal que se encuentre presente una fuente de ion hidruro, como el hidrógeno molecular.

La primera etapa de la reacción debe ser la coordinación del alqueno:

$$L_nMH + RCH{=}CH_2 \rightleftharpoons L_nMH(RCH{=}CH_2)$$

seguida por la transferencia de hidruro para formar un grupo alquilo:

Esta reacción, en sentido inverso, se ha descrito previamente como una de las principales vías para la descomposición de los alquilos metálicos (página 581).

Aunque no se ha demostrado que el átomo de hidrógeno sobre el metal se transfiera al segundo carbono de la cadena alquílica, debido fundamentalmente a que esas reacciones son muy fácilmente reversibles, conduciendo así a una continua distribución al azar de los átomos de hidrógeno, puede probarse este hecho cuando se utilizan fluoroolefinas puesto que se obtienen productos estables:

$$RhH(CO)(PPh_3)_3 + C_2F_4 \longrightarrow Rh(CF_2CF_2H)(CO)(PPh_3)_2 + PPh_3$$

Obsérvese que en el hidruro de alqueno intermedio están implicadas dos posiciones de coordinación sobre el metal, mientras que en el alquilo sólo se implica una posición.

$$L_nMH + RCH_2CH{=}CH_2$$

(A)

(B)

aMar = anti-Markownikoff
Mar = Markownikoff

Con alquenos diferentes al etileno, existe la posibilidad de adición de M-H al enlace doble en cualquiera de los sentidos Markownikoff o anti-Markownikoff, exactamente igual que con la adición de cualquier otro reactivo X-H. Así, pueden tenerse reacciones que den el producto (A) o bien el producto (B). Puesto que en la adición anti-Markownikoff el átomo de hidrógeno se transfiere desde el metal al carbono β de la cadena, para dar el derivado alquílico primario (A), la reacción inversa debe reformar el

alqueno original. En este caso, no existe por lo tanto isomerización; sin embargo debe observarse que debido a la rotación que se produce alrededor del enlace C-C, no necesariamente debe separarse el mismo átomo H, puesto que se podría producir un intercambio de átomos de hidrógeno. Por otra parte, existen dos posibilidades para el derivado alquílico secundario (B); si el átomo H se transfiere desde el grupo CH_3, se forma de nuevo el l-alqueno original, pero si se transfiere desde el metileno del grupo CH_2R, se forma entonces un 2-alqueno. Así, las isomerizaciones pueden ocurrir únicamente si se sigue la adición de Markownikoff inicial, debiendo observarse que pueden formarse los 2-alquenos *cis* o *trans* o ambos a la vez.

30-7
Hidrogenación de alquenos

El hidrógeno molecular reacciona con muchas sustancias a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica –soluciones acuosas como las de Ag^+ o MnO_4^- y complejos como los de Cu^{2+} en quinoleina o Co^{2+} en solución acuosa de NaCN. A partir de estos sistemas se han desarrollado recientemente catalizadores útiles para la reducción de compuestos no saturados como los alquenos o los alquinos. En el mejor se utiliza el complejo $RhCl(PPh_3)_3$ en soluciones bencénicas o de etanol-benceno. Debido a las diferencias existentes en las velocidades de hidrogenación, dependientes de la naturaleza de los grupos en el doble enlace, son posibles las reducciones selectivas, por ejemplo,

$\xrightarrow[RhCl(PPh)_3]{H_2}$

Además, se realiza la adición selectiva de P_2 a un doble enlace en contraste con la catálisis heterogénea en la que tiene lugar por lo general la dispersión del deuterio a través de la molécula. Finalmente, se ha logrado la hidrogenación asimétrica usando complejos con fosfinas que son ópticamente activos, ya en el átomo de fósforo o en el de carbono del grupo unido al P. Esta técnica se utiliza para sintetizar D o L-α-aminoácidos a partir de estirenos; algunos de dichos ácidos poseen propiedades fisiológicas importantes, como por ejemplo, el L-Dopa, que se utiliza en el tratamiento de la enfermedad de Parkinson.

El mecanismo de las hidrogenaciones que emplean $RhCl(PPh_3)_3$ parece implicar el ciclo siguiente (en el que $P = PPh_3$):

$RhCl(P)_3 + H_2 \rightleftharpoons RhH_2Cl(P)_3 \underset{+P}{\overset{-P}{\rightleftharpoons}} RhH_2Cl(P)_2$

$+P$ / $-P$; $>C{=}C<$

$\xleftarrow[-\ \text{Alcano}]{}$

Existen muchos otros sistemas similares que no sólo pueden reducir C = C y C ≡ C, sino también >C = O, –N = N–, y –CH = N–. En uno de ellos se emplea el ion $RhH_2(PR_3)_2S_2^+$, en el que *S* es una molécula de disolvente o sustrato no saturado, mientras que en otro se utiliza $RhCl_3py_3$ en dimetilformamida más el compuesto $NaBH_4$.

30-8
Reacciones de carbonilación

La reacción de hidroformilación consiste en la adición de H_2 y CO (o formalmente de H y el grupo formilo, HCO) a un alqueno, usualmente un l-alqueno, para formar un aldehído que posteriormente puede reducirse a alcohol:

$$RCH{=}CH_2 + H_2 + CO \longrightarrow RCH_2CH_2CHO \xrightarrow{H_2} RCH_2CH_2CH_2OH$$

Originalmente se utilizaron los compuestos de cobalto como catalizadores a temperaturas de unos 150° C y presión > 200 atm, y de este modo se producen unos tres millones de toneladas de alcoholes al año, generalmente, C_7-C_9. El proceso origina ordinariamente productos de cadena abierta y ramificada en razón 3:1, pero se han realizado esfuerzos considerables para aumentar el rendimiento del producto lineal.

El sistema de cobalto es difícil de estudiar, y se obtiene información posterior sobre el ciclo del catalizador usando $RhH(CO)(PPh_3)_3$. Este

Figura 30-1 *Ciclo catalítico para la hidroformilación de alquenos, implicando especies complejas de rodio trifenilfosfina. Las configuraciones de los complejos no se conocen con certeza.*

complejo es catalíticamente activo incluso a 25° C y presión de 1 atm pero, en contraste con el sistema de cobalto, produce solamente aldehídos. Utilizando altas concentraciones de PPh_3 pueden obtenerse grandes rendimientos de aldehído lineal con poca o ninguna pérdida del alqueno como alcano (que es una desventaja del sistema de cobalto). En la *figura 30-1* se muestra el ciclo de reacción. La etapa inicial consiste en un ataque asociativo del alqueno sobre la especie $RhH(CO)_2(PPh_3)_2$ [(A) en la *figura 30-1*] que conduce a un complejo alquílico, (B). El último sufre entonces la inserción de CO formándose el derivado de acilo (C), que a continuación adiciona oxidativamente hidrógeno para formar el complejo dihidruroacilo (D).

La última de estas etapas que es la única del ciclo que implica un cambio en el estado de oxidación del metal, es probablemente la determinante de la velocidad. Las etapas finales son otra transferencia de H al átomo de carbono del grupo acilo en (D), seguida por una pérdida de aldehído y regeneración de la especie 4-coordinada (E).

Las grandes concentraciones de PPh_3 que son esenciales para propor-

cionar altos rendimientos (> 95%) de aldehído lineal, se necesitan probablemente para suprimir la disociación y la formación de especies de tipo monofosfina; de este modo se fuerza el ataque asociativo de la olefina sobre la especie bifosfina (A), para la que la especificidad de la adición de Markownikoff es muy alta.

Otro proceso comercial importante es la carbonilación del metanol para obtener ácido acético. Al principio se utilizó cobalto pero se requerían altas temperaturas y presiones; con rodio pueden emplearse condiciones mucho más suaves. La clave de la reacción es la presencia de ioduro, que reacciona formando ioduro de metilo

$$CH_3OH + HI \rightleftharpoons CH_3I + H_2O$$

El CH_3I se adiciona luego oxidativamente:

$$L_nRh^I + CH_3I \rightleftharpoons L_nRh(CH_3)\text{—}I$$

siguiendo la inserción de CO y la hidrólisis:

$$L_nRh(CH_3)\text{—}I \xrightarrow{CO} L_nRh(C(=O)CH_3)\text{—}I \xrightarrow{H_2O} L_nRh^I + HI + CH_3COOH$$

Hidrosililación de alquenos. La reacción de hidrosililación (reacción de Speier) de alquenos es

$$RCH{=}CH_2 + HSiR_3 \longrightarrow RCH_2CH_2SiR_3$$

En la industria química se usa ácido hexacloroplatínico como catalizador, pero pueden utilizarse también complejos de cobalto, rodio, paladio o níquel de tipo fosfina. La adición de silanos al *trans*-$IrCl(CO)(PPh_3)_2$ proporciona un modelo para la primera etapa, es decir, para la adición oxidativa

$$IrCl(CO)(PPh_3)_2 + R_3SiH \longrightarrow IrHCl(SiR_3)(CO)(PPh_3)_2$$

En este caso no existe posición vacante sobre el metal, por lo que el proceso finaliza aquí. En los catalizadores reales debe haber una posición de coordinación abierta a la que se adiciona el alqueno, proceso al que sigue la adición M-H a través del enlace doble para formar un grupo alquilo que más tarde puede combinarse con SiR_3 en una eliminación reductiva para liberar el producto.

30-9
Polimerización y oligomerización de alquenos

Polimerización Ziegler-Natta. Las soluciones de $TiCl_4$ en hidrocarburo en presencia de trietilaluminio polimerizan el etileno a una presión de 1 atm.

El sistema Ziegler-Natta es heterogéneo y la especie metálica activa es una forma fibrosa del $TiCl_3$ formada *in situ* a partir de $TiCl_4$ y $AlEt_3$; no obstante, puede emplearse $TiCl_3$ previamente obtenido. La segunda función del alquilo de aluminio parece ser la sustitución de uno de los iones cloruro de la superficie del $TiCl_3$ por un radical alquílico derivado de aquél; el átomo de Ti superficial posee vacante una de sus posiciones de coordinación 6, uniéndose a dicha posición una molécula de etileno. El grupo alquílico se transfiere a continuación al etileno coordinado. Una nueva molécula de etileno se une entonces a la posición vacante y el proceso se repite. En consecuencia, el mecanismo es el siguiente:

$$R{-}H_2C{-}Ti \ (\text{posición vacante}) \xrightarrow{C_2H_4} R{-}H_2C{-}Ti \cdots \|(CH_2{=}CH_2) \longrightarrow [R{-}H_2C \cdots CH_2 / Ti \cdots CH_2] \longrightarrow Ti(\text{posición vacante}){-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}R$$

La polimerización estereorregular del propeno puede deberse a la naturaleza de las posiciones superficiales estéricamente impedidas que posee la red de $TiCl_3$.

Una extensión importante de la polimerización Ziegler-Natta es la copolimerización de estierno, butadieno y un tercer componente tal como el diciclopentadieno o 1,4-hexadieno, para formar gomas sintéticas. En este caso, se prefiere usar como catalizadores de haluros de vanadilo en lugar de los de titanio.

30-10
Reacciones catalizadas por paladio

Se conoce desde hace tiempo que los compuestos de paladio con etileno, como por ejemplo, $[C_2H_4PdCl_2]_2$, se descomponen rápidamente en solu-

ción acuosa para formar acetaldehído y Pd metálico. La conversión de esta reacción estequiométrica en una cíclica (proceso de Wecker) requiere la realización conjunta de las conocidas reacciones individuales:

$$C_2H_4 + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO + Pd + 2HCl$$
$$Pd + 2CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2 + 2CuCl$$
$$2CuCl + 2HCl + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2CuCl_2 + H_2O$$
$$\overline{\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad}$$
$$C_2H_4 + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3CHO$$

La oxidación de etileno por la disolución de cloruros de cobre(II)-paladio(II) es esencialmente cuantitativa, requiriéndose sólo pequeñas concentraciones de Pd; el proceso puede tener lugar en una o en dos etapas. En el último caso, se hace separadamente la reoxidación por O_2.

Puesto que la reacción se verifica en soluciones de Pd(II) con una concentración de ion cloruro > O, 2M, la mayoría del metal se encuentra presente probablemente como $[PdCl_4]^{2-}$, teniendo lugar las reacciones siguientes:

$$[PdCl_4]^{2-} + C_2H_4 \rightleftharpoons [PdCl_3(C_2H_4)]^- + Cl^- \text{ (rápida)}$$
$$[PdCl_3(C_2H_4)]^- + H_2O \rightleftharpoons [PdCl_2(H_2O)(C_2H_4)] + Cl^-$$
$$[PdCl_2(H_2O)C_2H_4] + H_2O \rightleftharpoons [PdCl_2(OH)(C_2H_4)]^- + H_3O^+$$

El isómero *trans* de esta especie hidroxo es sin duda más estable que el *cis* (véase efecto trans, página 173) pero se encuentran presentes cantidades cinéticamente significativas del último, de modo que se verifica una reacción posterior por transferencia *cis*. Esta transferencia puede bien ser de ion Cl^- o ayudada por el disolvente en una especie 5-coordinada solvatada, por ejemplo,

$$\left[\begin{array}{c} Cl \quad (C_2H_4) \\ Pd \\ Cl \quad OH \end{array}\right]^- \xrightleftharpoons{H_2O} \left[\begin{array}{c} Cl \quad CH_2CH_2OH \\ Pd \\ Cl \quad OH_2 \end{array}\right]^-$$

Esta reacción está seguida por tres etapas posteriores, esto es, *a*) una transferencia rápida de hidrógeno desde el carbono β de la cadena al metal, *b*) transferencia de hidruro desde el metal al grupo $CH_2\alpha$ (como en la hidrogenación), y finalmente *c*) eliminación reductiva de Pd metálico:

$$[PdCl_2(OH_2)(CH_2CH(H)OH)]^- \xrightarrow{-H_2O} [PdCl_2(H)(CH_2C^+H(OH))]^-$$

$$CH_3CHO + H^+ \longleftarrow CH_3CHOH^+ + Pd^0 + 2Cl^-$$

La secuencia explica no sólo las leyes de velocidad y la dependencia del (inhibición por) Cl^- y H^+ sino también los resultados de la deuteración, que muestran que en medio O_2O no se incorpora deuterio al acetaldehído.

No se comprende bien el mecanismo de la oxidación de Pd metálico mediante clorocomplejos de Cu^{II}, pero probablemente se encuentra implicada la transferencia de electrones a través de puentes de haluro (v. página 178). Se conoce mejor la oxidación por aire con extremada rapidez de los clorocomplejos de Cu^I, que probablemente se verifica mediante un complejo inicial de oxígeno:

$$CuCl_2^- + O_2 \rightleftharpoons ClCuO_2 + Cl^-$$

proceso al que sigue la formación de radicales como O_2^-, OH o HO_2

$$ClCuO_2 + H_3O^+ \longrightarrow CuCl^+ + HO_2 + H_2O$$

Se ha estudiado ampliamente la reactividad de los complejos de paladio en otros sistemas, existiendo en la actualidad muchas reacciones catalíticas en las que intervienen alquenos, aranos, CO, acetilenos y otros. Se conocen extensiones del proceso Wacker en que se utilizan medios diferentes al agua; así, se obtiene acetato de vinilo en ácido acético, mientras que en medios alcohólicos se forman éteres de vinilo. Asimismo pueden obtenerse cetonas empleando alquenos diferentes al etileno. Por ejemplo, con propeno se forma acetona.

Cuestionario

A

1. ¿Qué se entiende por una especie coordinativamente no saturada? Dar dos ejemplos y explicar la forma en que estas especies se forman en disolución, a partir de las coordinativamente saturadas.
2. Definir el término reacción de adición oxidativa (adox). ¿Qué condiciones deben cumplirse para que tal reacción se produzca? ¿Cómo se denomina la reacción inversa de la anterior?

3. Dibujar estructuras posibles para los productos de reacción del compuesto $IrCl(CO)(PR_3)_2$ con H_2, CH_3I, PhNCS, CF_3CN, $(CF_3)_2CO$ y O_2.
4. ¿Cómo se explica la baja energía de activación para la adición oxidativa de H_2, teniendo en cuenta la presencia del fuerte enlace H-H?
5. ¿Qué es una reacción de inserción? Dar dos ejemplos reales.
6. Describir el mecanismo real de la reacción de PEt_3 con $CH_3Mn(CO)_5$ para dar $CH_3COMn(CO)_4PEt_3$.
7. Completar las ecuaciones siguientes y mostrar con diagramas las estructuras de los productos principales:

a) $Ru(CO)_3(PPh_3)_2 + HBF_4 \longrightarrow$
b) $Ir(CO)_3(PPh_3)_2 + CH_3O^- \longrightarrow$
c) $W(CO)_6 \xrightarrow{LiCH_3} [A] \xrightarrow{Me_3O^+} [B]$
d) $[Fe(CN)_5NO]^{2-} + 2OH^- \longrightarrow$
e) $ReCl_4(NCCH_3) + 2PhNH_2 \longrightarrow$

8. Mostrar las etapas por las que un hidruro complejo puede producir la isomerización de 1-alquenos a 2-alquenos. ¿Es un caso generalmente estereoespecífico?
9. Escribir una ecuación balanceada que muestre la reacción total (neta) en cada uno de los procesos siguientes: hidroformilación; hidrosililación; proceso de Ziegler-Natta; proceso Wacker para la síntesis de acetaldehído.
10. Referir las etapas principales por las que transcurre la polimerización Ziegler-Natta.
11. Describir el mecanismo del proceso Wacker.

B

1. Escribir un mecanismo posible para la reacción de $Ti(NEt_2)_4$ con CS_2 para formar $Ti(S_2CNEt_2)_4$.
2. Dar un ciclo catalítico posible que explique la conversión de etileno a propionaldehído empleando $RhH(CO)(PPh_3)_3$ como catalizador.
3. Sugerir un ciclo catalítico que explique la acción de

$$[Rh(PEtPh_2)_2(CH_3OH)_2]^+PF_6^-$$

en metanol como catalizador para la hidrogenación de 1-buteno por H_2 a 25° C y presión de 1 atm.
4. El complejo $Ni[P(OEt)_3]_4$ en solución ácida se emplea en la síntesis del 1,4-hexadieno, a partir de etileno y butadieno. Sugerir un ciclo catalítico posible.
5. El $Ni[P(OEt)_3]_4$ se emplea también para catalizar el proceso

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + HCN \longrightarrow NC(CH_2)_4CN$$

Sugerir nuevamente una posible secuencia de etapas.

6. Sugerir un mecanismo para la denominada reacción de inserción-1,3 siguiente:

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2Fe-\overset{1}{C}H_2\overset{2}{C}\equiv\overset{3}{C}\overset{4}{C}H_3 + SO_2$$

$$\searrow$$

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2Fe-\overset{2}{C}\langle\text{anillo: } {}^3C({}^4CH_3),\ S{=}O,\ O,\ H_2\overset{1}{C}\rangle$$

7. Se ha demostrado que el grupo alquilo retiene su configuración cuando se produce la inserción de CO para producir el compuesto acilo $(\eta^5\text{-}C_5H_5)(CO)_2$ Fe-CHD-CHD-$C(CH_3)_3$. Proponer un mecanismo que explique este proceso.
8. Escribir un mecanismo para la conversión de butadieno a *trans-trans-trans*-ciclododecatrieno, empleando una especie Ni(O).
9. El $RhH(CO)(PR_3)_3$ en benceno bajo presión de etileno, reacciona con cloruro de benzoilo para formar propiofenona, $PhC(O)C_2H_5$. Sugerir un mecanismo adecuado.

Capítulo 30
Guía de estudio

Objetivos. El propósito de este capítulo es presentar algunos de los principios y procesos básicos implicados en el uso práctico de compuestos organometálicos como catalizadores homogéneos. La síntesis a gran escala de compuestos orgánicos útiles, incluyendo polímeros, a partir de materias primas más simples y baratas es una de las actividades importantes del amplio mundo de la industria química. Mucha investigación química industrial se relaciona con el descubrimiento y mejora de estos procesos. Además de la importancia práctica que posee, este campo ofrece y presenta problemas fascinantes desde el más estricto punto de vista científico.

Lecturas complementarias

Advances in Chemistry Series, No. 70, Homogeneous Catalysis: Industrial Applications and Implications, American Chemical Society, 1968.

Bird, C. W., *Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis,* Academic Press, 1967.

Candlin, J. P., Taylor, A. K., y Thompson, D. T., *Reactions of Transition Metal Complexes,* Elsevier, 1968.

Collman, J. P., "Patterns of Organometallic Reactions Related to Homogeneous Catalysis," *Accts. Chem. Research, 1,* 136 (1968).

James, B. R., *Homogeneous Hydrogenation,* Wiley, 1973.

Martell, A. E. y Taqui Khan, M. M., *Homogeneous Catalysis by Metal Complexes,* Vols. 1 y 2. Academic Press, 1974.

Rylander, P. N., *Organic Synthesis with Noble Metal Catalysts,* Academic Press, 1973.

Schrauzer, G. N., ed., *Transition Metals in Homogeneous Catalysis,* Dekker, 1971.

31

los metales en los sistemas biológicos

La bioquímica no es simplemente una especialidad de la química orgánica. La química de la vida, de manera esencial e indispensable, implica a muchos de los elementos químicos, incluyendo los metales. La importancia del sodio, calcio y hierro se conoce desde hace mucho tiempo, pero también son necesarios para la vida muchos otros metales como el Cu, Zn, Mn, Mo y Co. En este capítulo se examinan los aspectos principales de los metales en los sistemas biológicos, es decir, lo que a veces se conoce con el nombre de química bioinorgánica.

METALOPORFIRINAS

Uno de los modos más importantes de participación de los iones metálicos en los sistemas biológicos consiste en formar parte de complejos con un tipo de ligando macrocíclico denominado *porfirina*. Las porfirinas son derivados de la *porfina* y se diferencian en la ordenación de los sustituyentes alrededor de la periferia. En la *figura 31-1a* se muestra la molécula de porfina y en las *figuras 31-1b* y *c* aparecen los dos complejos metálicos más importantes de porfirinas, *clorofila* y *hemo*. En dichos complejos, los átomos de hidrógeno más internos han sido desplazados por iones metálicos.

31-1
Clorofila

Existen diversas moléculas de clorofila muy similares pero no idénticas. Las plantas verdes contienen dos y algunas algas contienen otras más. Obsérvese que en la *figura 31-1b*, el sistema básico de porfina se ha modificado de dos maneras. En el anillo IV de pirrol, uno de los enlaces

dobles se ha hidrogenado en disposición *trans* y un anillo de ciclopentanona se ha incorporado a un lado del anillo III de pirrol. No obstante, se conservan las propiedades fundamentales del sistema porfina.

de agua y dióxido de carbono para formar glucosa; el oxígeno molecular se libera simultáneamente:

Fig. 31–1 *(a) Prototipo de molécula de porfina. (b) Una de las moléculas de clorofila. (c) El grupo hemo.*

de agua y dióxido de carbono para formar glucosa; el oxígeno molecular se libera simultáneamente:

$$6CO_2 + 6H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

La función de las moléculas de clorofila en el cloroplasto consiste en absorber fotones en la zona roja del espectro visible (cerca de 700 nm) y transferir esta energía de excitación a otras especies en la cadena de reacción. La capacidad para absorber la luz se debe básicamente a la estructura de polieno conjugado del sistema anillo de la porfina. El papel del ion magnesio es, por lo menos, doble. 1) Ayuda a dar rigidez a la molécula completa, de modo que la energía no se pierde térmicamente de una manera demasiado fácil, o sea, degradada como vibraciones moleculares. 2) aumenta la velocidad a la que el estado singulete excitado de vida corta formado inicialmente por absorción de fotones, se transforma en el estado triplete correspondiente que tiene un tiempo de vida más largo y, en consecuencia, puede transferir su energía de excitación en la cadena redox.

En una primera etapa de la secuencia de transferencia electrónica que conduce finalmente a la liberación de oxígeno molecular, un complejo de manganeso de composición desconocida, sufre reacciones redox reversibles. Incluso en otras etapas también participan sustancias que contienen hierro, denominadas citocromos y ferredoxinas, y una sustancia que contiene cobre llamada plastocianina. En consecuencia, la fotosíntesis requiere la participación de complejos de por lo menos cuatro elementos metálicos.

LA QUIMICA BIOINORGANICA DEL HIERRO

El hierro es el metal de transición pesado que sin duda abunda más en los sistemas vivientes. Sus compuestos participan en una gran variedad de actividades. Las dos funciones principales de los materiales que contienen hierro son: 1) el transporte de oxígeno y 2) su participación en las cadenas de transferencia electrónica. En consecuencia, se requiere tanto hierro para estos propósitos que existe asimismo un sistema químico para almacenarlo y transportarlo. Trataremos en primer lugar aquellos compuestos en los que el hierro se encuentra presente como hemo, es decir, en el complejo de porfirina del que se da un esquema en la *figura 31-1c*.

31-2
Proteínas hemo

El grupo hemos funciona en todos los casos en íntima asociación con una molécula de proteína. Las hemo proteínas principales son

1. Hemoglobinas.

2. Moglobinas.

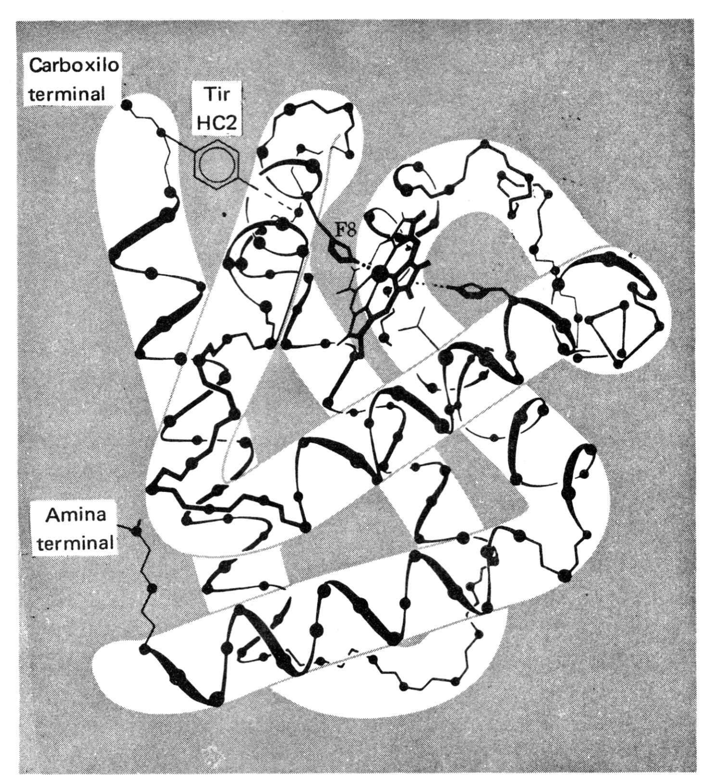


Figura 31-2 *Representación esquemática de una de las cuatro subunidades de la hemoglobina. La banda negra continua representa la cadena péptida en la que son evidentes las diversas secciones de la hélice. Los puntos sobre la cadena representan átomos de carbono* α. *El grupo hemo puede verse en la parte superior central derecha con el hierro como un punto grande. La cadena lateral de histidina coordinada está marcada con* F8 *(que significa el octavo residuo de la hélice* F*). (Esta figura ha sido reproducida de otra que amablemente nos prestó M. Perutz.)*

3. Citocromos.

4. Enzimas como la catalasa y la peroxidasa.

Hemoglobina y mioglobina. Las dos están estrechamente relacionadas. La hemoglobina tiene un peso molecular de 64.500 y consta de cuatro subunidades, cada una de las cuales contiene un grupo hemo. La mioglobina es muy similar a una de las subunidades de la hemoglobina, una de las cuales se muestra en la *figura 31-2.* La hemoglobina tiene dos funciones. 1) Une moléculas de oxígeno a sus átomos de hierro y las transporta desde los pulmones a los músculos donde son transferidas a las moléculas de mioglobina. Estas almacenan el oxígeno hasta que se necesita para la acción metabólica. 2) La hemoglobina utiliza también ciertos grupos amino para unirse al dióxido de carbono y transportarlo hasta los pulmones.

Tanto en la hemoglobina como en la mioglobina, el grupo hemo está unido a la proteína a través de un átomo de nitrógeno-histidina coordinado, F8, que se muestra en la *figura 31-2.* La posición *trans* respecto al

átomo de nitrógeno-histidina está ocupada por una molécula de agua en la especie desoxy, o por O_2 en la especie oxigenada. La estructura del agrupamiento $Fe\text{-}O_2$ es desconocida todavía, pero las variaciones en el estado de oxidación del hierro y la introducción de O_2 (y de otros ligandos) producen cambios importantes en la estructura del grupo hemo, como se describe a continuación.

La hemoglobina no es simplemente un contenedor pasivo de oxígeno sino una máquina molecular complicada. Esto puede apreciarse comparando su afinidad por el O_2 con la de la mioglobina. En el caso de la mioglobina (Mb) se tiene el siguiente equilibrio simple:

$$\mathrm{Mb} + \mathrm{O_2} = \mathrm{MbO_2} \qquad K = \frac{[\mathrm{MbO_2}]}{[\mathrm{Mb}][\mathrm{O_2}]}$$

Si f representa la fracción de moléculas de mioglobina que portan oxígeno y P es la presión parcial de oxígeno en el equilibrio, entonces

$$K = \frac{f}{(1 - f)\mathrm{P}} \qquad \text{y} \qquad f = \frac{KP}{1 + KP}$$

Esta es la ecuación de la curva hiperbólica denominada Mb en la *figura 31-3*. La hemoglobina, con sus cuatro subunidades, posee un comportamiento más complicado; aproximadamente cumple la ecuación

$$f = \frac{KP^n}{1 + KP^n}; \qquad n \approx 2.8$$

en la que el valor exacto de n depende del pH. Así, en el caso de la hemoglobina (Hb), las curvas de oxígeno unido son sigmoidales, como se muestra en la *figura 31-3.* El hecho de que n exceda de la unidad puede atribuirse físicamente a que la unión de O_2 a un grupo hemo aumenta la

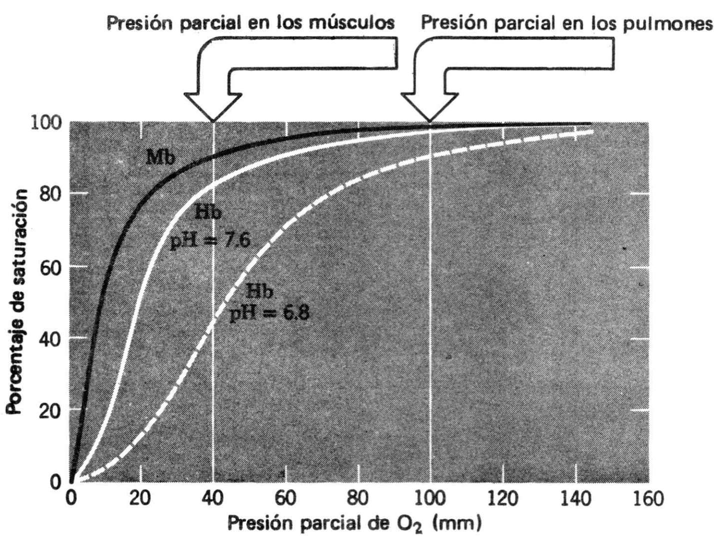


Figura 31-3 *Curvas de unión de oxígeno en la mioglobina* (Mb) *y hemoglobina* (Hb), *que muestran también la dependencia con el* pH *(efecto Bohr) de la última.*

constante de enlace del próximo O_2, lo cual a su vez aumenta la constante del siguiente y así sucesivamente.

Aunque a gran presión de O_2, la Hb puede unir O_2 casi tan bien como la Mb, su capacidad de unión es mucho peor a las bajas presiones que prevalecen en el músculo y, por lo tanto, su oxígeno pasa a la Mb en la cantidad necesaria. Además, la necesidad por el O_2 será mayor en los tejidos que ya lo han consumido y han producido simultáneamente CO_2. Este gas disminuye el pH con lo que la Hb cede aún más oxígeno a la Mb. La sensibilidad al pH (denominada efecto Bohr) y el incremento progresivo de las constantes de unión de O_2 en la Hb se deben a las interacciones entre las subunidades; la Mb se comporta de un modo más simple puesto que consta de una sola unidad. Es evidente que las dos son esenciales en el proceso completo de transporte de oxígeno. El monóxido de carbono, el PF_3, y algunas otras sustancias son tóxicas, ya que llegan a unirse a los átomos de hierro de la Hb con mayor fuerza que O_2; su efecto es, pues, de inhibición competitiva.

En la actualidad se conoce en parte el modo por el que las interacciones entre las cuatro subunidades de la Hb provocan la participación común en la unión al oxígeno y al efecto Bohr (dependencia del pH), fenómenos ambos de gran importancia con respecto a la función que tiene la Hb. El mecanismo es muy complejo, pero un aspecto esencial del mismo depende directamente de la química de coordinación en él implicada. La desoxihemoglobina posee una distribución electrónica de alto spin, con un electrón situado en el orbital $d_{x^2-y^2}$ que apunta directamente hacia los cuatro átomos de nitrógeno de la porfirina. La presencia de este electrón aumenta el radio del átomo de hierro en estas direcciones por repulsión de los pares de electrones no compartidos o solitarios de los átomos de nitrógeno. El resultado es que el átomo de hierro se sitúa realmente a unos 0.7 – 0.8 Å fuera del plano de estos átomos de nitrógeno a fin de no resultar demasiado próximo a ellos. El átomo de hierro se coordina también a un átomo de nitrógeno de la porfirina. La presencia de este electrón aumentado F-8 en la *figura 31-2*. De este modo, el átomo de hierro de la

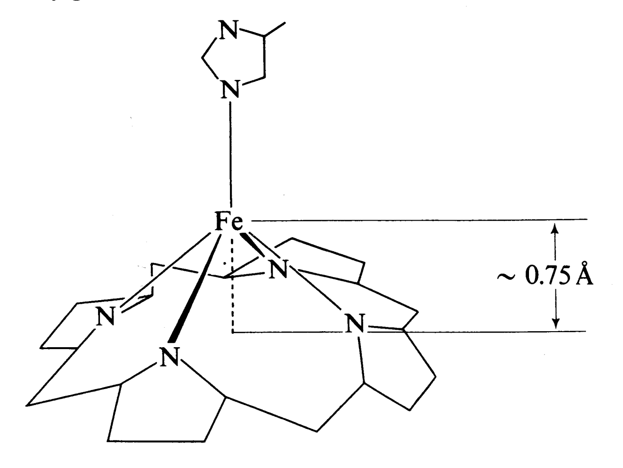


Figura 31-4a *Atomo de* Fe(II) *de alto spin pentacoordinado en la desoxihemoglobina.*

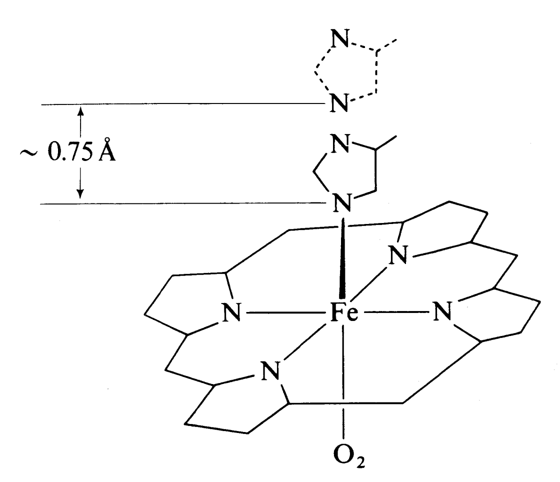


Figura 31-4b *Atomo de hierro de bajo spin exacoordinado en la oxihemoglobina. Se indica la distancia en que se ha movido la cadena lateral de histidina* F8.

desoxihemoglobina posee una coordinación piramidal cuadrada, como se muestra en la *figura 31-4a.*

Cuando una molécula de oxígeno se une al átomo de hierro, lo hace ocupando una posición opuesta a la del átomo de nitrógeno del imidazol. La presencia de este sexto ligando altera la fuerza del campo ligando, por la que el átomo de hierro adquiere un estado de bajo spin en el que los seis electrones *d* ocupan los orbitales d_{xy}, d_{yz} y d_{zx}. El orbital $d_{x^2-y^2}$ resulta entonces vacío por lo que desaparece el efecto previo que el electrón que ocupaba este orbital tenía respecto a la repulsión de los átomos de nitrógeno de la porfirina. En consecuencia, el átomo de hierro puede deslizarse hacia el centro de un anillo de porfirina aproximadamente plano, formándose un complejo esencialmente octaédrico, como se muestra en la *figura 31-4b.*

Cuando se mueve el átomo de hierro, arrastra consigo al imidazol de la cadena lateral de histidina F8, moviéndose así este anillo unos 0.75 Å. Este desplazamiento se transmite luego a otras partes de la cadena proteínica a la que pertenece el F8, produciéndose en particular un gran movimiento de la cadena lateral fenólica de la tirosina HC2. A partir de aquí se producen diversos desplazamientos de átomos en la subunidad vecina, que influyen en la capacidad de unión de oxígeno del grupo hemo de dicha subunidad. En consecuencia, el movimiento del átomo de hierro del grupo en una subunidad de la hemoglobina, actúa como una especie de "disparador" que da lugar a extensos movimientos y variaciones estructurales en otras subunidades.

Uno de los problemas aún no resueltos sobre la unión de oxígeno en la hemoglobina, se refiere a la estructura del agrupamiento $Fe\text{-}O_2$. En la *figura 31-5* se muestran tres posibilidades. La lineal no tiene precedente y es la menos probable. La de disposición lateral es semejante a la estructura que se encuentra en algunos complejos sencillos de O_2 en los que participan otros metales, tales como $(PPh_3)_2(CO)ClIrO_2$ (véase la página 354). Sin embargo, la cadena angular parece ser la más probable ya que el O_2 es

isoelectrónico con el NO^- que forma complejos con cadenas Co^{III}-N-O angulares (página 556), existiendo un compuesto que puede servir como modelo bastante bueno en el que se ha encontrado esta disposición; se trata de un complejo de hierro(II)-porfirina con O_2.

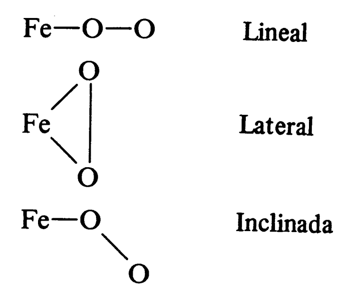


Figura 31-5 *Tres posibles geometrías del enlace O_2-hierro para la hemoglobina o mioglobina.*

Citocromos. Existen hemo-proteínas que se encuentran en plantas y animales y que actúan como transportadoras de electrones. Así, aceptan un electrón de un agente ligeramente reductor más y lo pasan a un agente un poco más oxidante. En los citocromos, el hierro hemo está coordinado también por un átomo de nitrógeno de un anillo midazol al lateral de un anillo porfirínico plano pero, además, se coordina por el otro lado a un átomo de azufre de un resto de metionina en una parte diferente de la cadena proteínica. De este modo se elimina la capacidad potencial de unión con oxígeno.

Enzimas que contienen hemo. Las dos enzimas, catalasa y peroxidasa, catalizan la descomposición del peróxido de hidrógeno:

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2 \quad \text{(catalasa)}$$

$$H_2O_2 + AH_2 \longrightarrow 2H_2O + A \quad \text{(peroxidasa; } AH_2 = \text{una coenzima)}$$

31-3
Proteínas de hierro, no-hemo

Existen proteínas que contienen átomos de hierro funcional fuertemente unidos, pero no son porfirinas. Los átomos de hierro se unen mediante átomos de azufre. Todas estas proteínas participan en secuencias de transferencia electrónica.

Rubredoxinas. Estas sustancias participan en numerosas reacciones biológicas de tipo redox, especialmente en las bacterias anaeróbicas. Una muy típica es la aislada a partir de la bacteria *C. pasturianum,* que posee un peso molecular próximo a 6000 y consta de una cadena péptida sencilla de 53 restos de aminoácido más un átomo de hierro. Un estudio cristalográfico con rayos X ha demostrado que el átomo de hierro (en

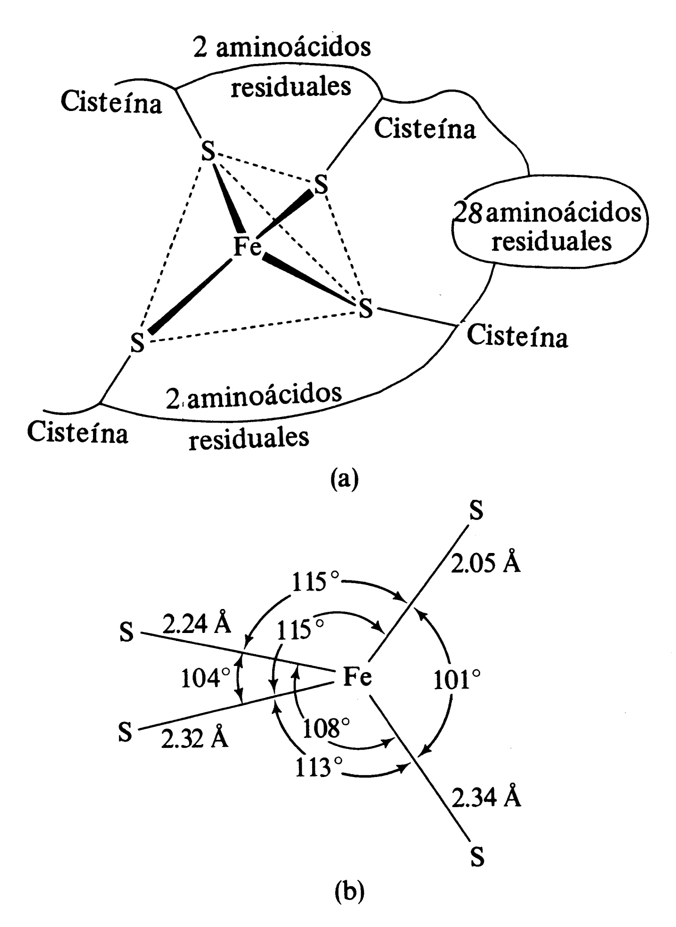


Figura 31-6 *Rubredoxina. a) Posición del átomo de hierro en la molécula. b) Longitudes de enlace y ángulos alrededor del "tetraedro"* FeS_4. *(De acuerdo con los datos publicados en 1973).*

estado férrico) está coordinado por cuatro átomos de azufre de restos de cisteína, distribuidos como se muestra en la *figura 31-6a.* La coordinación es aproximadamente tetraédrica existiendo diversas distorsiones, como puede verse en la *figura 31-6b.*

Ferredoxinas. Son proteínas relativamente pequeñas (pesos moleculares de 6000-12000) que contienen átomos de hierro unidos a azufre y que, como la rubredoxina, participan en cadenas de transferencia electrónica. De hecho, la rubredoxina puede considerarse lógicamente como un tipo de ferredoxina. Los otros tipos a los que se aplica convencionalmente el nombre contienen dos, cuatro u ocho átomos de hierro por molécula. Los que poseen dos átomos de hierro no se conocen tan bien como los restantes; probablemente contienen la unidad estructural

S-cis S cis-S
Fe Fe
S-cis S cis-S

en la que cis-S o S-cis representa la cadena lateral $-CH_2S^-$ de un resto de cisteína de la proteína.

Se conoce la estructura de una de las ferredoxinas 8-Fe (obtenida de *P. aerogenes*), que posee dos grupos Fe_4S_4 ampliamente separados. Cada uno de éstos se mantiene en su posición molecular mediante enlaces de los grupos cis-S a cada uno de los átomos de hierro, de la manera que se muestra en la *Figura 31-7*. Parece probable que las ferredoxinas 4-Fe contengan una unidad como ésta aunque no se ha demostrado. La función de este agrupamiento Fe_4S_4 es la de servir como fuente o "sumidero" de electrones.

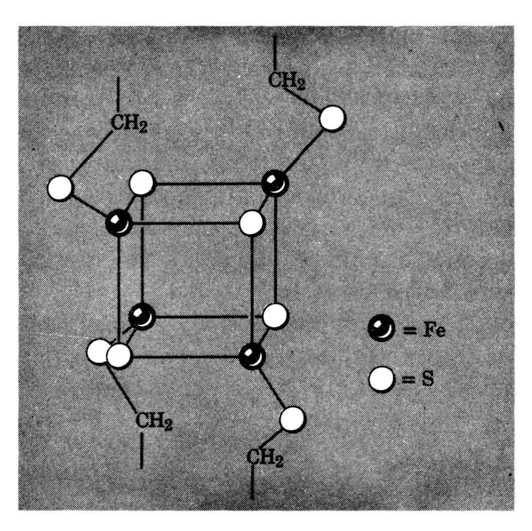


Figura 31-7 *Unidad* Fe_4S_4(s-cys)$_4$ *que se presenta en ciertas ferredoxinas y en las* PHiAP. *El grupo* Fe_4S_4 *central consta de dos tetraedros concéntricos que, de forma contraria a lo que indica el dibujo idealizado, son de tamaños diferentes, siendo el* Fe_4 *el más pequeño.*

Proteínas de hierro de alto potencial. Estas proteínas, denominadas PHiAP, poseen potenciales redox de unos 0.75 V más positivos que las ferredoxinas. No obstante, es posible que en todos los casos, o por lo menos en uno de ellos, contengan la misma unidad Fe_4S_4(S-cis)$_4$ (véase la *figura 31-7*). ¿Cómo es posible explicar entonces la gran diferencia en los potenciales redox? La razón básica es probablemente la siguiente. La "caja" Fe_4S_4, C, puede existir en tres estados de oxidación, C, C^+ y C^-. En las PHiAP reducidas y en la ferredoxina oxidada existe C. En consecuencia, las dos reacciones redox son

$$\text{PHiAP:} \quad C^+ + e = C \quad E_0 \approx 0.35\ \text{V}$$

$$\text{Ferredoxina:} \quad C + e = C^- \quad E_0 \approx -0.40\ \text{V}$$

Esta hipótesis está apoyada por las comparaciones estructurales detalladas de las cajas Fe_4S_4 en la ferredoxina oxidada y en las PHiAP reducidas, y

también en los estudios de un excelente sistema modelo en el que la caja Fe_4S_4 se une a cuatro grupos $C_6H_5CH_2S^-$ en lugar de a los cuatro grupos cis-S (véase la página 644).

31-4
Suministro y transporte de hierro

El metabolismo del hierro requiere asegurar el almacenamiento y transporte de este elemento. En el hombre y en muchos otros animales superiores los materiales de almacenamiento son la *ferritina* y la *hemosiderina*, que se encuentran en el hígado, bazo y médula espinal. La ferritina es una sustancia cristalina y soluble en agua que consta de una capa proteínica aproximadamente esférica, de ~ 75 Å de diámetro interno y ~ 120 Å de externo, que a su vez está constituida por unas 20 subunidades. Dentro de esta capa existe una micela de fosfato-H_2O-Fe_2O_3 coloidal. Hasta un 23% de su peso anhidro puede ser hierro; la parte proteínica aislada, denominada apoferritina, es estable, cristaliza y tiene un peso molecular próximo a 450,000. La hemosiderina contiene incluso grandes proporciones de "hidróxido de hierro", pero su constitución es variable y mal definida en comparación con la de la ferritina.

La *transferrina* es una proteína que se une muy fuertemente al hierro férrico y lo transporta desde la ferritina hasta los glóbulos rojos y viceversa. El hierro pasa entre la ferritina y transferrina como Fe^{2+} pero no están claros los detalles del proceso redox.

En los microorganismos, el hierro es transportado por sustancias llamadas *ferricromos* y *ferrioxaminas*. Las primeras son ácidos trihidrooxálicos en los que los tres grupos hidrooxamato pertenecen a las tres cadenas laterales de un hexapéptido cíclico. Las últimas poseen los tres grupos hidroxamato como parte de la cadena peptídica que puede ser cíclica o no cíclica. Las estructuras típicas aparecen en la *figura 31-8.*

La importancia de estos compuestos se deduce de su capacidad excepcional para quelatar Fe(III) y pasar luego a través de las membranas celulares transportando así hierro desde fuentes inorgánicas como el $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ hasta los puntos en que lo necesitan las células.

LA QUIMICA BIOINORGANICA DEL COBALTO

31--5
Vitamina B_{12}

La función biológica más conocida del cobalto es su participación íntima en las coenzimas relacionadas con la vitamina B_{12}, cuya estructura básica se muestra en la *figura 31-9*. Esta estructura no es tan complicada como puede parecer a primera vista. Consta de cuatro componentes principales.

1. Un átomo de cobalto.

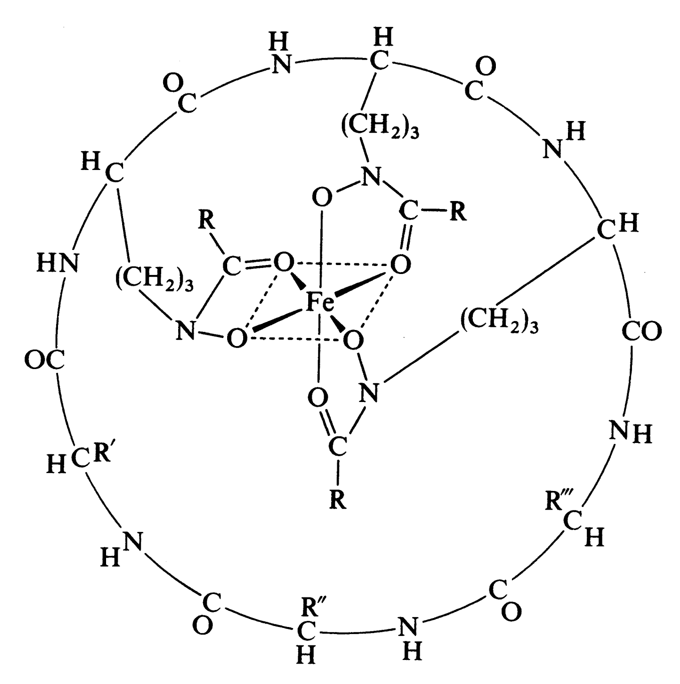


Figura 31-8a *Estructura esquemática de un ferrioro típico.*

Figura 31-8b *Estructura típica de una ferrioxamina acíclica*

2. Un ligando macrocíclico llamado anillo *corrina* que lleva varios sustituyentes. El sistema esencial de anillo corrina se muestra mediante líneas gruesas. Su aspecto recuerda al anillo porfina pero se diferencia en algunas cosas, en especial en la ausencia de un metino =CH– puente entre un par de anillo pirrólicos.

3. Una parte orgánica complicada constituida por un grupo fosfato, un azúcar y una base orgánica, y la última está coordinada al átomo de cobalto.

4. Un sexto ligando, X, puede coordinarse al átomo de cobalto. La naturaleza de este ligando puede variar y cuando el átomo de cobalto se encuentra reducido al estado de oxidación +1, evidentemente está ausente.

La entidad completa se muestra en la *figura 31-9* sin considerar el ligando X se denomina *cobalamina*.

El término vitamina B_{12} se refiere a la cianocobalamina, que posee el cobalto en estado de oxidación +3 y el CN^- como ligando X. El ligando CN^- se introduce durante el proceso de aislamiento y no se presenta en ninguna forma activa de la vitamina. En el sistema biológico, el ligando X es probablemente H_2O la mayoría de las veces, pero en la *figura 31-10* aparece otra posibilidad que se ha comprobado mediante el aislamiento real del complejo, el radical 5′-desoxiadenosilo. La coenzima particular en el que se encuentra este radical fue el primer compuesto organometálico que se observó en un sistema viviente.

Figura 31-9 *Estructura de la cobalamina. El anillo corrina se presenta en líneas gruesas.*

Los coenzimas B_{12} actúan de acuerdo con muchos enzimas, pero queda aún mucho por hacer para determinar su función exacta. Los sistemas mejor estudiados implican las dioldehidrasas, en los que se catalizan las siguientes reacciones:

$$RCHOHCH_2OH \longrightarrow RCH_2CHO + H_2O \; (R = CH_3 \text{ o } H)$$

Figura 31-10 *Grupo 5'-desoxiadenosilo que puede constituir el ligando indicado como* X *en la figura 31-9.*

A partir de los estudios de la química no enzimática de las coenzimas B_{12} y de los sistemas modelo antes observados, se ha desarrollado un conjunto de conocimientos en torno a la química básica de la B_{12}. Parte de esta química abarca indudablemente el estudio de sus actividades como coenzima. Las cobalaminas pueden reducirse en solución neutra o alcalina formando especies Co(II) y Co(I) denominadas con frecuencia B_{12r} y B_{12s}, respectivamente. La última es un agente reductor poderoso que descompone al agua formando hidrógeno y B_{12r}. Estas reducciones pueden realizarse aparentemente en vivo por la ferredoxina reducida. Cuando se reduce la ciano o la hidroxocobalamina, se pierde el ligando CN^- o el OH^- con lo que el complejo de Co(I) resulta 5-coordinado. Existen muchas evidencias de que estas especies 5-coordinadas reaccionan con trifosfato de adenosina en presencia de un enzima apropiado produciendo la coenzima B_{12}.

En sistemas no enzimáticos se verifica la reacción rápida de B_{12s} con haluros de alquilo, acetilenos y otros, del modo que se muestra a continuación donde [Cb] representa el grupo cobalamina

$$B_{12s} \xrightarrow{HC\equiv CH} [Cb]\text{—}CH{=}CH_2$$

$$B_{12s} \xrightarrow{RBr} [Cb^+]\text{—}R \; Br^-$$

$$B_{12s} \xrightarrow{BrCN} [Cb^+]\text{—}CN \; Br^- \text{ (cianocobalamina, } B_{12})$$

La metil cobalamina posee una extensa química, parte de la cual está implicada en el metabolismo de las bacterias productoras de metano. Esta sustancia transfiere grupos CH_3 a los iones Hg^{II}, Tl^{III}, Pt^{II} y Au^{I}. Esta es

evidentemente la manera en la que ciertas bacterias realizan su desafortunada acción de convertir el mercurio elemental relativamente inofensivo que se acumula en los fondos marinos o de lagos, en el ion extraordinariamente tóxico metilmercurio, CH_3Hg^+.

METALOENZIMAS

31-6
Resumen y definiciones

Los átomos son grandes moléculas proteínicas formadas de modo que pueden unirse por lo menos a un reactivo (que se denomina sustrato) y catalizan una reacción de importancia bioquímica. Son catalizadores muy eficientes que son capaces de producir aumentos en las velocidades de reacción de 10^6 veces o más respecto a la velocidad correspondiente al proceso sin catalizar o incluso a la que se obtiene empleando catalizadores convencionales no enzimáticos.

Esas enzimas contienen uno o más átonos metálicos en su estructura normal. El ion metálico no participa solamente durante el tiempo en que existe el complejo sustrato-enzima, sino que es una parte permanente de la misma enzima. El átomo metálico o por lo menos uno de ellos cuando hay dos o más presentes, se sitúa en la posición activa o muy cerca de ella (posición de unión, sustrato reaccionante) y tiene una importante función en la actividad del enzima. A estas enzimas se les denomina *metaloenzimas* y ya se han identificado por lo .menos 50 de ellas.

Se han encontrado los metales siguientes formando parte de las metaloenzimas: Ca, Mn, Fe, Cu, Zn y Mo. Aunque con frecuencia puede encontrarse Co^{2+} reemplazando al Zn^{2+} de las metaloenzimas de zinc, con retención e incluso aumento de la actividad, la presencia real de Co^{2+} en las enzimas originales es en el mejor de los casos extraña. Los metales encontrados con mas frecuencia son el Zn, Fe y Cu.

31-7
Metaloenzimas de zinc

Se conocen por lo menos 20 de estos compuestos. Dos de los más importantes, o al menos, los más estudiados son los siguientes:

Anhidrasa carbónica (P.M: 30,000; 1 Zn). Este enzima se presenta en los glóbulos rojos de la sangre y cataliza la deshidratación del ion bicarbonato y la hidratación del CO_2:

$$OH^- + CO_2 = HCO_3^-$$

A no ser por esto, esas reacciones se realizarían con demasiada lentitud

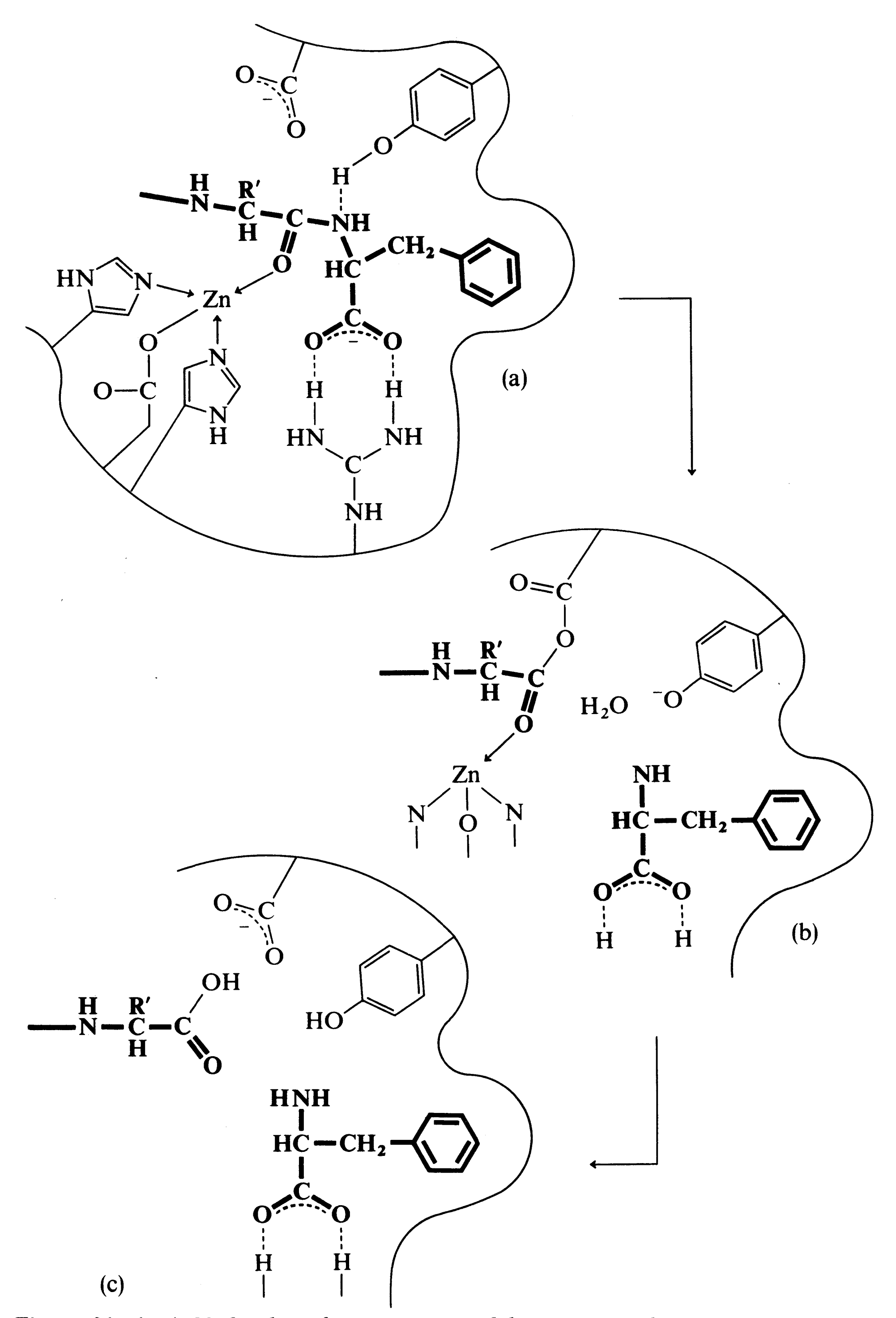


Figura 31-11 *a) Modo de enlace propuesto del sustrato en la carboxipeptidasa. El sustrato se muestra en tipos y líneas gruesas. La línea curva define esquemáticamente la "superficie" de la molécula de enzima. b) Un primer paso posible del mecanismo, en el que una cadena lateral carboxilada ataca al átomo de carbono de tipo carbonilo formando un anhídrido. c) Los pasos siguientes serían la hidrólisis del anhídrido intermedio y la disociación de los productos desde el sitio activo.*

(ver la página 639) para que fueran compatibles con los requerimientos fisiológicos.

Carboxipeptidasa (P.M.; 34,300; 1 Zn). Este enzima que está localizado en el páncreas de los mamíferos, cataliza la hidrólisis del péptido unido al final carboxílico de la cadena peptídica.

$$—R''CH—CONH—CHR'—CONH—CHRCOO^- + H_2O \longrightarrow$$

$$—R''CH—CONH—CHR'—CO_2{}^- + H_3N^+CHRCOO^-$$

El enzima tiene una preferencia particular por aquellos sustratos en los que la cadena lateral R es aromática, es decir $-CH_2C_6H_5$, o bien, $-CH_2C_6H_4OH$.

Su estructura y mecanismo de acción se han dilucidado parcialmente. El ion zinc está enlazado, en un entorno tetraédrico distorsionado, con dos átomos de nitrógeno-histidina, un átomo de oxígeno carboxílico glutamato y una molécula de agua como ligandos. La unión del sustrato se produce posiblemente de la manera que se muestra en la *figura 31-11a.* Obsérvese que el átomo de oxígeno del carbonilo de la unión peptida que va a romperse, ha sustituido a la molécula de agua en la esfera de coordinación del ión zinc.

El paso clave en un mecanismo posible aunque especulativo, se muestra en la *figura 31-11b.* Una vez que se ha roto el enlace peptídico con formación del anhídrido, ocurrirá la hidrólisis rápida de este último, como se muestra en la *figura 31-11c.* Los productos abandonarán entonces la posición activa, dejándola vacante para que se una otra molécula de sustrato y el ciclo se repita.

31-8
Metaloenzimas de cobre y otras metaloproteínas

Se han aislado más de 15 de estas sustancias pero en ningún caso se conoce bien su estructura o función en un sentido químico. La mayoría de los enzimas de cobre son oxidasas, es decir, enzimas que catalizan oxidaciones. Algunos ejemplos son: 1) *Acido ascórbico oxidasa* (P.M.: 140,000; 8 Cu) ampliamente difundida en plantas y en microorganismos. Cataliza la oxidación del ácido ascórbico (vitamina C) a ácido dehidroascórbico. 2) *Citocromo oxidasa,* receptor electrónico terminal en la vía oxidativa de las mitocondrias en las células. Este enzima contiene también hemo. 3) Diversas *tirosinasas,* que catalizan la formación de pigmentos (melaninas) en multitud de plantas y animales.

En muchos animales inferiores como los cangrejos marinos y los caracoles, la molécula transportadora de oxígeno es la *hemocianina,* una proteína que contiene cobre (aunque no grupos hemo) que posee un peso molecular muy grande y parece unir una molécula de O_2 por cada dos átomos de Cu.

Fijación de nitrógeno

El nitrógeno elemental, N_2, es relativamente no reactivo. Para "fijar" el nitrógeno, es decir, para hacer que el N_2 reaccione con otras sustancias para producir compuestos nitrogenados, se necesitan en general condiciones ricas en energía. Las altas temperaturas o las descargas eléctricas pueden proporcionar la energía de activación necesaria. Siempre ha sido un problema el conocimiento del hecho de que bacterias primitivas y algas verde-azuladas pueden fijar nitrógeno en condiciones suaves, es decir, a temperatura y presión ambiente. Las metaloenzimas tienen una función fundamental en este proceso.

31-9
Sistemas nitrogenasa bacterianos

La información química más detallada proviene principalmente de los estudios de bacterias que viven en libertad en el suelo, y que pueden cultivarse en el laboratorio aislando y purificando sus componentes esenciales. La fijación de nitrógeno biológico es reductiva. Un hecho importante que se ha establecido empleando $^{15}N_2$, es el que el primer producto identificable es siempre NH_3. En apariencia, todos los intermedios permanecen unidos al sistema enzimático.

Desde 1930 se sabe que el molibdeno es esencial en la fijación bacteriana de nitrógeno ya que esta función puede suprimirse y reanudarse por eliminación y nuevo aporte del molibdeno al medio. El magnesio y el hierro también son esenciales.

En 1960 se prepararon los primeros extractos activos libres de células y, desde entonces, las *nitrogenasas,* como se denomina a estas enzimas, se han obtenido en condiciones de bastante pureza partiendo de diversas bacterias. En cada caso, la nitrogenasa puede dividirse en dos proteínas, una con peso molecular de 250,000 aproximadamente, y la otra con uno próximo a 70,000. Ninguna de ellas es activa separadamente pero si se mezclan se observa inmediatamente la actividad. La primera contiene 1 (o posiblemente 2) átomos de molibdeno y unos 15 átomos de hierro y tiene un contenido de azufre más alto que el promedio, lo que sugiere que el metal puede estar coordinado por azufre. La segunda, que es el componente más pequeño de la nitrogenasa, contiene dos átomos de hierro, dos átomos de azufre "lábiles" o "inorgánicos" (es decir, no son parte de los aminoácidos cisteína o metionina) pero no contiene molibdeno.

Ha habido mucha especulación sobre la función que tienen estos componentes de la nitrogenasa. La idea general consiste en que el átomo o átomos de molibdeno unen el dinitrógeno mientras que los átomos de hierro participan en una o varias cadenas redox que proporcionan los electrones necesarios para reducirlo. Cuando el sistema opera *in vitro*, requiere cantidades considerables de trifosfato de adenosina (TPA), consumiendo unos 440 kJ (105 kcal) de energía libre por mol de N_2 fijado. Esto resulta

un poco confuso, puesto que la reacción media real es ligeramente exotérmica.

$$N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g) \qquad \Delta H^\circ_{298} = -46\ kJ\ mol^{-1}$$

El sistema nitrogenasa reduce, incluso de manera más eficiente todavía, el acetileno exclusivamente a etileno, lo que constituye un medio conveniente de controlar la actividad de la nitrogenasa.

31-10
Sistemas de fijación sintética de nitrógeno

Lo poco que se conoce sobre la forma de operar de los sistemas naturales de nitrogenasa, ha estimulado los esfuerzos encaminados a la preparación de otros productos sintéticos. Un desarrollo evidente que se basa en indicios bioquímicos consiste en un sistema acuoso que contiene iones $MoO_4{}^{2-}$, Fe^{2+} y SH^-, tioles orgánicos y un agente reductor como el $BH_4{}^-$. Esas mezclas reducen el acetileno con bastante efectividad y muestran una actividad débil respecto al N_2. Otros sistemas que contienen titanio o vanadio y agentes reductores tales como los alquilos de aluminio, pueden reaccionar con nitrógeno formando amoniaco por hidrólisis, pero no guardan ninguna relación importante con los sistemas naturales.

SISTEMAS MODELO

Los sistemas vivientes son invariablemente complejos y difíciles de estudiar por el mismo procedimiento por el que los químicos estudian e interpretan los sistemas químicos más simples. Por ello es un deseo constante el encontrar un sistema sencillo que "sirva como modelo" de las características esenciales del natural, pero que se preste a un estudio más apropiado. La construcción de sistemas modelo, en general de baja calidad, ha sido particularmente popular en química bioinorgánica.

El problema con los modelos radica en conocer correctamente hasta dónde pueden ser fiables como réplica del comportamiento verdadero del sistema real. Ningún modelo puede dar más que una visión parcial del comportamiento de un sistema real. Puesto que algunas de las propiedades del modelo pueden no relacionarse completamente con el comportamiento del natural, pueden inducir a error. Como un ejemplo se discutirán dos sistemas modelo.

31-11
Modelos cobalamina

En 1964 se hizo público que muchas de las reacciones químicas del átomo de cobalto en la cobalamina eran simuladas por los complejos bis(dimetilglioximato) de cobalto, un ejemplo de los cuales se presenta en la *figura 31-12.* Es evidente la gran analogía existente con la cianocobalamina. A estos dimetilglioximato complejos se les conoce con el breve nombre de

Figura 31-12 *Complejo bis(dimetilglioximato) de cobalto, "cobaloxima", que es un modelo para la cianocobalamina, vitamina* B_{12} .

cobaloximas debido a su parecido con las cobalaminas. En realidad y en diversos grados, actúan de manera similar muchos compuestos en los que un sistema planar de ligandos y de campo fuerte circunda al cobalto; no obstante, las cobaloximas han demostrado ser los modelos más útiles, siendo capaces de experimentar reducción a los estados Co(II) y Co(I) en medio acuoso. El complejo de Co(I) se comporta en muchos aspectos como la vitamina B_{12s}.

Resulta muy interesante conocer que las porfirinas de cobalto son modelos menos aceptables, ya que no pueden reducirse al estado Co(I) en las condiciones en que se obtiene la vitamina B_{12s}. Esta incapacidad del ligando porfirina para estabilizar la especie Co(I) puede ser la razón por la que se desarrolla el sistema corrina durante el curso de la evolución.

La cobaloxima de Co(I) sufre esencialmente las mismas reacciones que la vitamina B_{12s} (véanse, por ejemplo, las mencionadas en la página 583), por lo que el estudio de la química de las cobaloximas ha contribuido a una mayor comprensión de las coenzimas de la vitamina B_{12}. Por supuesto, resulta esencial el estudio de las propias coenzimas, por lo que los datos obtenidos a partir de modelos sólo pueden considerarse como auxiliares de la tarea fundamental señalada.

31-12
Modelos ferredoxina y PHiAP

El grupo complejo Fe_4S_4(s-cys)$_4$ que funciona como sistema donador-receptor en PHiAP y en las ferredoxinas 4-Fe y 8-Fe, necesita un estudio detallado si se quiere tener un buen conocimiento del mismo. No obstante, resulta difícil obtener datos físicos y estructurales precisos de sistemas naturales en los que la caja Fe_4S_4 está contenida en la gran molécula de proteína. R. H. Holm y sus colaboradores han demostrado que es posible

la síntesis de modelos que contengan la caja Fe_4S_4 rodeada por iones mercapturo tales como CH_3S^- o $C_5H_5CH_2S^-$, en lugar de grupos de tipo cisteinilo. Un compuesto típico es el sólido cristalino

$$[(C_2H_5)_4N]_2[Fe_4S_4(SCH_2C_6H_5)_4].$$

Este modelo ya ha proporcionado información sobre las propiedades estructurales y magnéticas que resultan casi inaccesibles en sistemas naturales. Por ejemplo, las propiedades magnéticas del modelo pueden estudiarse fácilmente desde 4 a 300 K, mientras que los sistemas naturales han sido estudiados con mucha menor seguridad únicamente desde 5 a 50° C.

Cuestionario

1. Nombrar cuatro metales de transición y dos de no transición que tengan funciones importantes en los procesos biológicos.
2. Dibujar la estructura de la porfina y explicar el modo en que se relaciona con las de la clorofila y hemo.
3. ¿Qué función tiene el ion magnesio en el funcionamiento de la clorofila?
4. ¿Qué es una proteína hemo? Nombrar por lo menos tres.
5. ¿Cuáles son las funciones de la hemoglobina y mioglobina? ¿Cuáles son las analogías y diferencias entre sus estructuras?
6. ¿Qué variaciones tienen lugar en los grupos hemo de la hemoglobina cuando se pasa desde la desoxi– a la oxihemoglobina?
7. ¿Qué grupo prostético (esto es, grupo no proteínico) se encuentra en la rubredoxina bacteriana?
8. ¿Cuál es la estructura del centro redox de las PHiAP y de las ferredoxinas 4-Fe y 8-Fe?
9. ¿Qué funciones tienen los ferricromos y las ferrioxaminas? ¿Cuáles son sus características químicas principales?
10. Establecer los componentes principales de la cobalamina. ¿En qué se diferencian las vitaminas B_{12}, B_{12r} y B_{12s}?
11. ¿Qué función realiza un enzima? Especificar las dos características de un metaloenzima.
12. ¿Qué papel parece desempeñar el zinc en la acción de la carboxipeptidasa?
13. ¿Cuáles son los hechos conocidos sobre la naturaleza química de la nitrogenasa?
14. ¿Qué es una cobaloxima y cuál es el interés de las cobaloximas?

Capítulo 31
Guía de estudio

Objetivos. Este capítulo presenta una de las áreas más nuevas y de expansión más rápida de toda la química. El espacio de que se dispone permite sólo breves análisis de algunos aspectos en los que la actividad es ya intensa y productiva. Se trata de un campo que tanto el profesor como el estudiante deben seguir en la bibliografía si se pretende tener los últimos datos.

El mensaje principal, bastante independiente de cualquier otro hecho específico, consiste en que la bioquímica abarca unos 20 o más elementos, además de los que se tratan tradicionalmente por los químicos orgánicos (C, H, N, O, P y halógenos), incluyendo muchos metales de transición. Aunque estos otros elementos tienden a tener funciones más limitadas, los procesos de la vida los necesitan del mismo modo que

necesitan las proteínas, carbohidratos y lípidos. Por lo tanto, resulta esencial una comprensión de sus funciones para poder entender bien los procesos químicos de la vida.

Lecturas complementarias. El único tratado que es muy extenso en este campo es *Inorganic Biochemistry*, de E. G. Eichhorn, ed., Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1973. Este tratado en dos volúmenes consta de 34 capítulos, cada uno de los cuales trata un tema, encontrándose en ellos un gran número de referencias a la bibliografía original.

Otros libros valiosos son: *Metalloproteins,* de B. L. Vallee y W. E. C. Wacker, Volumen V de *The Proteins,* ed. H. Neurath, 2a. ed., Academic Press, 1970. *The Inorganic Chemistry of Biological Processes,* por M. N. Hughes, Wiley, 1972. *The Biochemistry of Copper,* J. Peisach, ed. P. Aisen y W. E. Blumberg, Academic Press, 1966. *The Chemistry and Biochemistry of Nitrogen Fixation,* ed. J. R. Postgate, Plenum Press, 1971. Ed. S. J. Lippard, *Current Research Topics in Bioinorganic Chemistry,* Vol. 18 de *Progress in Inorganic Chemistry,* Wiley-Interscience, 1973.

Entre los artículos principales de la bibliografía reciente se recomiendan los siguientes:

Crichton, R. R., "Structure and Function of Ferritin," *Angewandte Chem. Internat. Ed.* (English), *12,* 57(1973).

Doig, M. T., Heyl. M. G., y Martin, D. F., "Lithium and Mental Health," *J. Chem. Educ., 50,* 343(1973).

Fleischer, E. B., "The Structure of Porphyrins and Metallophyrins," *Accts. Chem. Research, 3,* 105(1970).

Holm, R. H., Iron-sulphur Clusters in Natural and Synthetic Systems, *Endeavour, 34,* 38(1975).

Mason, R. y Zubieta, J. A., "Iron-Sulfur Proteins: Structural Chemistry of Their Chromophores and Related Systems," *Angewandte Chem. Internat, Ed.* (English), *12,* 390(1973).

Schrauzer, G. N., "Organocobalt Chemistry of Vitamin B_{12} Model Compounds (Cobaloximes)," *Accts. Chem. Research, 1,* 97(1968).

Siegel, H. y McCormick, D. B., "On the Discriminating Behavior of Metal Ions and Ligands with regard to their Biological Significance," *Accts. Chem. Research, 3,* 201(1970).

Williams, R. J. P., "The Biochemistry of Sodium, Potassium, Magnesium and Calcium," *Quart. Rev., 24,* 331(1970).

Indice

D

E

G

P

Q

R

U

V

W

X

Z

ESTA OBRA SE TERMINO DE IMPRIMIR EL DIA 4 DE AGOSTO DE 1978, EN LOS TALLERES DE REBOSAN, S. A., ZACAHUITZCO 40, MEXICO 13, D. F.

LA EDICION CONSTA DE 4,000 EJEMPLARES Y SOBRANTES PARA REPOSICION

KE – 527 – 85

Esta obra se preparó con el fin de satisfacer la necesidad de tener un libro de texto adecuado, que sirviera a los estudiantes como introducción a la química inorgánica para después seguir un curso de química inorgánica avanzada. En él se exponen de manera sencilla los temas básicos en química, tales como la estructura electrónica de los átomos y la teoría elemental de la valencia.

En el contexto se estudian los temas de manera sistemática, sin presentar únicamente la teoría, sino también los fenómenos que ocurren en la realidad. Después de que se expone la teoría básica se dan una serie de ejercicios que tienen aplicación en la práctica, y al final de cada capítulo hay una guía de estudio que incluye algunas observaciones sobre los objetivos del tema que se trató, lo cual ayuda al estudiante a utilizar convenientemente el contenido de la obra en su totalidad.

Por lo anterior, éste es un libro de texto adecuado para los estudiantes que cursan los primeros años de las carreras del área de ciencias químicas. Asimismo, es muy útil como un auxiliar de consulta para profesionales del área que necesiten reafirmar sus conocimientos sobre los fundamentos de química orgánica.